

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER
WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

91. BAND, 2. HEFT
MIT 37 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 23. APRIL 1960)



WIEN
SPRINGER-VERLAG

1960

Monatshäfte für Chemie

1. Die Monatshäfte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitation entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz wie nur möglich gefaßt sein und der „Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter“ von Jansen und Mackensen (VDI-Verlag und Verlag Chemie, 1959) entsprechen; Abbildungen und Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. 80, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzbildern der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreichung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

91. Band / 2. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Breitenbach, J. W., O. F. Olaj und A. Schindler. Darstellung von Blockcopolymeren mittels polyfunktioneller Kettenüberträger	205
Hayek, E., H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krismer. Zur Bildungsweise und Morphologie der schwerlöslichen Calciumphosphate	249

Seite

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Darstellung von Blockcopolymeren mittels polyfunktioneller Kettenüberträger

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und A. Schindler*

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Januar 1960)

Die Darstellung von Blockcopolymeren, die aus einer Polymethylmethacrylat- und einer Polystyrolkette bestehen, wird beschrieben. Diese Blockcopolymeren werden durch Zusatz von Polymethylmethacrylaten mit übertragungsaktiven Endgruppen ($-\text{CBr}_3$) zu polymerisierendem Styrol erhalten. Die Kinetik des Prozesses wird untersucht und insbesondere die Übertragungskonstanten der endgruppenhaltigen Polymeren sowie einiger im Zusammenhang damit interessierender Substanzen niedrigen Molekulargewichts bestimmt. Durch quantitative Fraktionierung an einer Säule können die Blockcopolymeren abgetrennt und charakterisiert werden.

Einleitung

Wir beschäftigen uns seit längerer Zeit mit der Darstellung von Blockcopolymeren durch Anwendung polyfunktioneller Überträger bei der Polymerisation. Es werden hier, ebenso wie bei der Verwendung polyfunktioneller Starter, am Ende einer Polymerkette Gruppen erzeugt, welche ihre charakteristische Reaktion nach Isolierung der Primärpolymeren ein zweites Mal im Rahmen einer Sekundärpolymerisation vollführen können. Als ersten polyfunktionellen Kettenüberträger haben wir Tetrabromkohlenstoff verwendet, über dessen Verhalten bei der Polymerisation von Vinylverbindungen schon früher Untersuchungen durch-

* Derzeitige Anschrift: Koppers Company Inc., Koppers Research Center, Verona (Pa.) USA.

geführt worden waren^{1, 2}. Inzwischen haben *Bamford* und *White*³ über ähnliche Versuche am System Methylmethacrylat (MM)—Acrylnitril (AN) berichtet, wobei Triäthylamin als Kettenüberträger verwendet wurde. In diesem System beträgt die Übertragungskonstante des Amins für das in der Primärpolymerisation reagierende Methylmethacrylat etwa $8 \cdot 10^{-4}$, für die Polymerisation von Acrylnitril 0,19, während diejenige der $(C_2H_5)_2NCHCH_3$ -Endgruppen in einem Methylmethacrylatpolymeren für die Polymerisation von Acrylnitril den Wert von 0,09 annimmt. Das bedeutet, daß bei der Primärpolymerisation praktisch eine Lösung des Monomeren im Überträger vorliegen muß, wenn man eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades auf etwa 100 erreichen will und nahezu alle Polymermolekeln Endgruppen aufweisen sollen. Es ist jedoch für die Primärpolymerisation am günstigsten, wenn die Übertragungskonstante ca. 0,1—0,5 beträgt, da dann einerseits auch bei größeren Umsätzen noch keine nennenswerte Menge der entstandenen Endgruppen schon bei der Primärpolymerisation verbraucht wird, andererseits sich der gewünschte Effekt hinsichtlich der Herabsetzung des Polymerisationsgrades und der Endgruppen noch mit relativ geringen Überträgerkonzentrationen einstellt. Für die Sekundärpolymerisation hingegen scheint es uns von Vorteil zu sein, wenn die Übertragungskonstante der Endgruppen etwa zwischen 1 und 3 liegt, da hier einesteils wegen der manchmal beschränkten Löslichkeit des Primärpolymeren im Sekundärmonomeren eine größere Übertragungswirkung wünschenswert ist, um trotzdem noch eine befriedigende Ausbeute an Blockcopolymeren zu erzielen, anderenteils zu große Übertragungskonstanten dahin führen, daß das Primärpolymere ungleich rascher verbraucht wird als das Monomere, so daß nur geringe Umsätze möglich wären.

Diese Bedingungen waren bei dem für uns interessanten System Methylmethacrylat (MM)—Styrol (St), wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden soll, ausgezeichnet erfüllt.

Das Wesen einer Übertragungsreaktion liegt in dem Übergang der Radikalnatur von einer wachsenden Polymermolekel an ein Bruchstück des Überträgers. Es bildet sich neben einer stabilen Polymermolekel ein Überträgerradikal, das in der Lage ist, Monomeres zu addieren, bis dieses Wachstum durch bimolekularen Abbruch zweier aktiver Ketten beendet wird oder aber, im Falle genügend hoher Überträgerkonzentrationen, die wachsende Kette erneut eine Übertragungsreaktion eingeht. Eine auf die letztere Weise stabilisierte Kette hat pro Polymermolekül ein Überträgermolekül eingebaut (im vorliegenden Fall, bei Verwendung von CBr_4 als Überträger, besitzt es an einem Ende der Kette ein Bromatom, am

¹ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. **82**, 245 (1951).

² J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. **86**, 437 (1955).

³ C. H. Bamford und E. F. T. White, Trans. Faraday Soc. **54**, 268 (1958).

anderen eine CBr_3 -Gruppe). Isoliert man nun ein solches Polymeres und setzt es bei der Polymerisation eines zweiten Monomeren als Überträger zu, so erfolgt dank der im Primärpolymeren enthaltenen Endgruppen derselbe Vorgang wie bei der Primärpolymerisation, nur mit dem Unterschied, daß jetzt der eingebaute Überträger selbst hochpolymer ist und daher zur Entstehung von Blockcopolymeren Anlaß gibt. Als Kriterium für einen einfachen Übertragungsmechanismus kann man die gegenüber der überträgerfreien Polymerisation unveränderte Reaktionsgeschwindigkeit heranziehen. Diese beweist, daß die stationäre Radikalkonzentration durch den Überträgerzusatz keinerlei Veränderung erfahren hat, eine Bedingung, die in den vorliegenden Experimenten hinreichend erfüllt war.

Versuchsmethodik und Auswertung

Die Polymerisationen wurden auf die übliche Weise nach vollständiger Entfernung von Luftsauerstoff im Hochvakuum durchgeführt. Die Monomeren wurden kurz vor Verwendung im Stickstoffstrom unter reduziertem Druck destilliert, der als Überträger fungierende Tetrabromkohlenstoff war durch zweimalige Sublimation im Vakuum gereinigt worden. Die verwendeten Primärpolymeren wurden durch mehrmaliges Umfällen von allem niedrigmolekularen Überträger befreit, da dieser bei der Sekundärpolymerisation nur den Polymerisationsgrad herabsetzen würde, ohne zur Bildung von Blockcopolymeren zu führen. Die Umsätze wurden durch Fällung gravimetrisch ermittelt und die Polymerisate durch Viskositätsmessung charakterisiert. Die Zusammensetzung der auf Blockcopolymere zu untersuchenden Fraktionen wurde mikroanalytisch durch C- und H-Bestimmung erhalten.

Zur Berechnung der mittleren Polymerisationsgrade wurde für Polymethylmethacrylat die von *Baxendale*⁴ angegebene, auf osmotischen Messungen beruhende Beziehung

$$\log \bar{P}_n = 0,60 + 1,32 \log [\eta]$$

herangezogen, für Polystyrol gilt die aus Lichtstreuungsmessungen⁵ ermittelte Relation

$$\log \bar{P}_w = 0,725 + 1,376 \log [\eta].$$

Die Werte von $[\eta]$ sind immer in $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ angegeben.

Die Berechnung des Zahlenmittels erfolgte hieraus unter Annahme eines Kombinationsabbruchs der wachsenden Ketten und Übertragung mit dem Monomeren nach der Formel

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 2 - \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\left(C_{\bar{u}} \cdot \frac{c_{\bar{u}}}{c_m} + C_m \right) \cdot c_m \cdot 3,6 \cdot 10^5 \cdot k_2^2}{v \cdot k_3} \right]^{-2} \quad (1)$$

$C_{\bar{u}}$ und C_m sind die Übertragungskonstanten (Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten für Übertragungs- und Wachstumsreaktion, k_4/k_2) für Überträger und Monomeres, $c_{\bar{u}}$ und c_m die jeweiligen Konzentrationen in

⁴ J. H. Baxendale, S. Bywater und M. G. Evans, J. Polym. Sci. **1**, 237 (1946).

⁵ J. W. Breitenbach und H. Gabler, unveröffentlicht.

Mol · Liter⁻¹, k_2 , k_3 und k_4 die Geschwindigkeitskonstanten für Wachstum-, Abbruchs- und Übertragungsreaktion, in den Einheiten Liter · Mol⁻¹ · sec⁻¹, v die Polymerisationsgeschwindigkeit in Prozenten pro Stunde.

Der Zahlenwert der Übertragungskonstanten bleibt aber auch bei Annahme eines Disproportionierungsabbruches unter den gewählten Versuchsbedingungen praktisch unverändert.

Zur Berechnung der Viskositätszahl (Staudinger-Index) des bei der Sekundärpolymerisation gebildeten Polymeren $[\eta_3]$ aus der des Polymergemisches $[\bar{\eta}]$ und des Primärpolymeren $[\eta_\alpha]$ wurde die Beziehung

$$[\eta_3] = ([\bar{\eta}] - w_\alpha \cdot [\eta_\alpha]) \cdot \frac{1}{w_\beta} \quad (2)$$

verwendet, wobei w_α und w_β die Gewichtsbruchteile des Primär- bzw. Sekundärpolymeren sind.

Kinetische Grundlagen

Zu einer quantitativen Beherrschung der Bildung von Blockcopolymeren durch Kettenübertragung ist die Kenntnis der Übertragungskonstanten der Polymeren mit einer CBr₃- und einer —CH₂—CHRBr-Endgruppe notwendig. Diese Größe wurde daher an geeigneten

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen und Viskositätszahlen der verwendeten Primärpolymeren*
(MM = Polymethylmethacrylate, St = Polystyrole)

Bezeichnung	c _{BPO} · 10 ³ **	Überträger	c _ü · 10 ³ **	Polymerisationsgeschwindigkeit †	$[\eta_\alpha]$	$\bar{P}_n$	% Endgruppen††
MM 2	1,11	CBr ₄	4,47	7,1	39,2	507	80,9
MM 3	1,11	C ₁₂ H ₂₅ SH	1,77	6,9	37,5	480	82,0
MM 4	1,11	CBr ₄	8,72	6,8	26,2	296	88,6
MM 6	1,11	CBr ₄	4,48	7,1	36,6	465	82,6
MM 7	1,11	CBr ₄	19,35	5,8	17,9	179	93,3
MM 5	1,11	—	0,00	7,9	138,3	2660	—
St 8	0,279	CBr ₄	1,06	0,70	46,9	533	84,3
St 10	0,275	CBr ₄	2,29	0,70	26,5	242	92,9
St 7	0,279	—	0,00	0,87	159,4	3390	—

* Polymerisationstemperatur 60°, Starter Benzoylperoxyd (BPO).

** Mol pro Mol Monomeres.

† In Prozenten pro Stunde.

†† Berechnet nach % Endgruppen = $100 \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$, wobei P_0 der Polymerisationsgrad ist, der sich in Abwesenheit des Überträgers ergibt.

Primärpolymeren bestimmt. Die Herstellungsbedingungen und Viskositätszahlen der verwendeten Primärpolymeren sind in Tab. 1 angeführt.

In Tab. 2 ist ein Vergleich der Wirkung von Primärpolymeren mit Tetrabromkohlenstoff- und mit Dodecylmercaptan-Endgruppen durch-

geführt. Bei den Versuchen mit Dodecylmercaptan-Polymeren (MP 7, 11, 13) stimmen $[\eta_\beta]$ und $[\eta_\beta]_0$ (die Viskositätszahl des Sekundärpolymeren, wie es unter den vorliegenden Bedingungen in Abwesenheit eines Primärpolymeren entstanden wäre) befriedigend überein, während bei MP 5, 8 und 9 (hier wurden die Primärpolymeren mit CBr_4 als Überträger hergestellt) ein deutlicher Abfall von $[\eta_\beta]$ gegenüber $[\eta_\beta]_0$ vorliegt. Der Vergleich der Wirkung der beiden Polymertypen läßt außerdem erkennen, daß eine eventuelle Übertragungswirkung der Polymerkette neben der der Tetrabromkohlenstoffendgruppen vernachlässigt werden kann.

Tabelle 2. Vergleich des Einflusses von Dodecylmercaptan- und Tetrabromkohlenstoff-Primärpolymeren auf die Sekundärpolymerisation des Styrols*

Bezeichnung	Primärpolymeres	$[\eta_\alpha]$	$[\bar{\eta}]$	$[\eta_\beta]_0$	$[\eta_\beta]$	w_α
MP 7	MM 3	37,5	127	217	222	0,515
MP 11	MM 3	37,5	113	217	204	0,527
MP 13	MM 3	37,5	143	217	237	0,463
MP 5	MM 2	39,2	94,1	217	147	0,492
MP 8	MM 4	26,2	53,6	217	100	0,628
MP 9	MM 2	39,2	77,7	217	136	0,602

* Polymerisationstemperatur 90°; die Sekundärpolymerisation wurde rein thermisch ohne Starter durchgeführt.

Die Übertragungskonstante der Endgruppen wurde sowohl an entsprechenden Styrol- als auch Methylmethacrylat-Primärpolymeren bestimmt. Die Primärpolymeren wurden in Styrol gelöst und ihre Übertragungskonstanten aus der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades der bei dieser Polymerisation neu gebildeten Polymeren von der Konzentration der Endgruppen berechnet (Tab. 3, 4). Der *Staudinger*-Index des zu polymerisierten Polystyrols ist aus dem $[\bar{\eta}]$ des resultierenden Polymergemisches und dem *Staudinger*-Index des Primärpolymeren nach Gleichung (2) unter Vernachlässigung des Einflusses des gebildeten Blockcopolymeren zugänglich.

Trägt man den Kehrwert des Polymerisationsgrades gegen die Endgruppenkonzentration auf, so ergibt sich auf Grund der Beziehung

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_{\bar{u}} \cdot \frac{c_{\bar{u}}}{c_m} \quad (3)$$

die Übertragungskonstante aus der Steigung der Geraden.

Die Berechnung von $\bar{P}_\beta$ unter Vernachlässigung der Blockbildung ist mit um so besserer Genauigkeit möglich, je größer $\bar{P}_\beta$ gegen $\bar{P}_\alpha$ ist. Diese

Tabelle 3. Sekundärpolymerisation von Styrol mit Polymethylmethacrylaten*

Versuchsbezeichnung	Mole Endgruppen pro Mol Styrol · 10 ^{4**}	Primärpolymeres	Polym.-Dauer (Std.n.)	Zuwachs†	w_α	$[\eta]$	$[\eta]_2$	Sekundärpolymeres	
								$\bar{P}_w$	$1/\bar{P}_n \cdot 10^3$
MP 15	6,02	MM 7	10,0	9,60	0,537	39,9	65,4	1670	1,16 ₆
MP 16	3,02	MM 7	5,0	5,20	0,517	49,5	83,5	2340	0,80 ₉
MP 17	1,51	MM 7	2,5	2,70	0,507	58,3	100,0	2990	0,60 ₈
MP 18	0,77	MM 7	1,25	1,48	0,481	67,9	114,0	3600	0,48 ₇
MP 19	0,51	MM 6	2,5	2,81	0,494	82,3	127,0	4150	0,41 ₄
MP 20	0,51	MM 6	2,5	2,88	0,492	82,7	127,0	4150	0,41 ₄
MP 21	0,13	MM 6	1,25	1,59	0,306	102,8	132,0	4440	0,37 ₅
MP 31	2,05	MM 6	10,0	9,96	0,528	69,7	107,0	3290	0,56 ₃
MP 32	1,03	MM 6	5,0	5,27	0,514	74,5	115,0	3660	0,49 ₅
St 3	0,00	—	5,0	5,52	—	137,0	137,0	4600	0,35 ₇

* Polymerisationstemperatur 60°, Starter Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), Starterkonzentration $1,50 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Mol Monomeres.

** Aus der zugesetzten Primärpolymermenge und deren in Tab. 1 angegebenen Endgruppengehalt berechnet.

† In Prozenten des eingesetzten Sekundärmonomeren.

Tabelle 4
Sekundärpolymerisation von Styrol mit Polystyrolen*

Versuchsbezeichnung	Primärpolymeres	Mole Endgruppen pro Mol Styrol · 10 ^{4**}	Polym.-Dauer (Std.n.)	Zuwachs†	w_α	$[\eta]$	$[\eta]_2$	Sekundärpolymeres	
								$\bar{P}_w$	$1/\bar{P}_n \cdot 10^3$
SMP 4	St 8	0,22	1,25	1,44	0,493	93,7	139	4700	0,35 ₆
SMP 5	St 8	0,44	2,50	2,87	0,495	85,2	123	4000	0,42 ₆
SMP 6	St 8	0,89	5,0	5,25	0,517	80,0	116	3660	0,47 ₈
SMP 7	St 8	1,78	10,0	9,88	0,532	73,5	104	3160	0,57 ₅
St 11	—	0,00	5,0	5,60	—	140	140	4760	0,33 ₇
SMP 12	St 10	0,53	1,25	1,79	0,437	79,9	121	3920	0,43 ₄
SMP 13	St 10	1,07	2,50	3,23	0,462	70,4	108	3340	0,52 ₆
SMP 14	St 10	2,17	5,0	6,46	0,467	61,5	92,1	2680	0,68 ₂
SMP 15	St 10	4,30	10,0	10,60	0,514	47,4	69,4	1810	1,05 ₁
St 12	—	0,00	5,0	6,44	—	135	135	4540	0,35 ₉

* Polymerisationstemperatur 60°, SMP 4—SMP 7 und St 11 Starterkonzentration (AIBN) $1,49 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Styrol, SMP 12—SMP 15 und St 12 $1,99 \cdot 10^{-4}$ Mol/Mol Styrol.

** Aus der zugesetzten Primärpolymermenge und deren in Tab. 1 angegebenem Endgruppengehalt berechnet.

† In Prozenten des eingesetzten Sekundärmonomeren.

Voraussetzung ist um so eher erfüllt, je kleiner die Konzentration der Primärpolymeren bei der Polymerisation ist. So gibt die Grenzneigung der Kurve für $c \rightarrow 0$ den besten Wert für die Übertragungskonstante, da es bei größeren Polymerkonzentrationen zu Abweichungen von der Linearität im $1/P$ -Endgruppenkonzentration-Diagramm kommen kann. Außerdem verringert sich bei kleinen Primärpolymerkonzentrationen die

Blockausbeute, da diese ebenfalls mit der Herabsetzung des Polymerisationsgrades wächst. Der Fehler, der durch die Vernachlässigung der Kettenverlängerung durch Aufblockung entsteht, ist also um so geringer, je kleiner das Verhältnis von Kettenverlängerung zu ursprünglicher Kette und je geringer der Anteil der verlängerten Ketten, das heißt die Blockausbeute ist.

Dementsprechend erfolgt bei MM 6 und MM 7 in beiden Fällen bei höheren Endgruppenkonzentrationen ein Abbiegen nach zu niedrigen $1/P$ -Werten, während bei mit CBr_4 hergestellten Polystyrolen dieser Effekt nur beim längerkettigen St 8 bemerkbar ist. Es ergeben sich folgende Werte für die Übertragungskonstanten bei 60° :

	$\bar{P}_n$	$c_{\bar{u}}$
MM 7.....	179	1,75
MM 6.....	465	1,64
St 8	528	1,58
St 10	242	1,54

Diese Werte sind einander praktisch gleich und zeigen im untersuchten Bereich kaum eine die Versuchsfehler übersteigende Abhängigkeit von der Kettenlänge des Primärpolymeren. Das weist auf die Berechtigung hin, obige Vereinfachung zu treffen, da bei Nichtzulässigkeit große Unterschiede für verschiedene Kettenlängen auftreten müßten.

Übertragungskonstanten von Modellsubstanzen

Die Werte für die Übertragungskonstanten der Primärpolymeren sind denen von Tetrabromkohlenstoff sehr ähnlich. Um festzustellen, wie sich die CBr_3 -Gruppe in dieser Hinsicht in niedermolekularen Substanzen verhält, wurden einige Modellsubstanzen dargestellt, deren Übertragungskonstanten bestimmt und mit derjenigen des Tetrabromkohlenstoffs verglichen. Die Abbildungen 1—4 bringen die Versuchsergebnisse in Form der Diagramme $1/P$ gegen Überträgerkonzentration. Die Werte für die Übertragungskonstanten sind in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 5

Übertragungskonstanten von Modellsubstanzen für Styrol

Substanz	$^\circ\text{C}$	Abb.	$c_{\bar{u}}$
I: CBr_4	60	2	1,78
II: CBr_4	90	1	2,51
III: $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_5$...	90	1	3,65
IV: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}_3$	90	2	2,41
V: CBr_3COOH	90	3	2,40
VI: $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	90	1	10,5
VII: $\text{CHBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	90	2	0,27
VIII: $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	90	4	0,009

Hieraus geht hervor, daß bei der Mehrzahl der CBr_3 -Gruppen enthaltenden Substanzen die $C_{\bar{u}}$ -Werte mit dem von CBr_4 vergleichbar sind. Etwas höher liegt nur der Wert für 1,1,1,3-Tetrabrom-3-phenylpropan. Das ist besonders interessant, weil ja auch die Primärpolymeren ein Bromatom besitzen, das dem am α -Kohlenstoffatom des Propylsub-

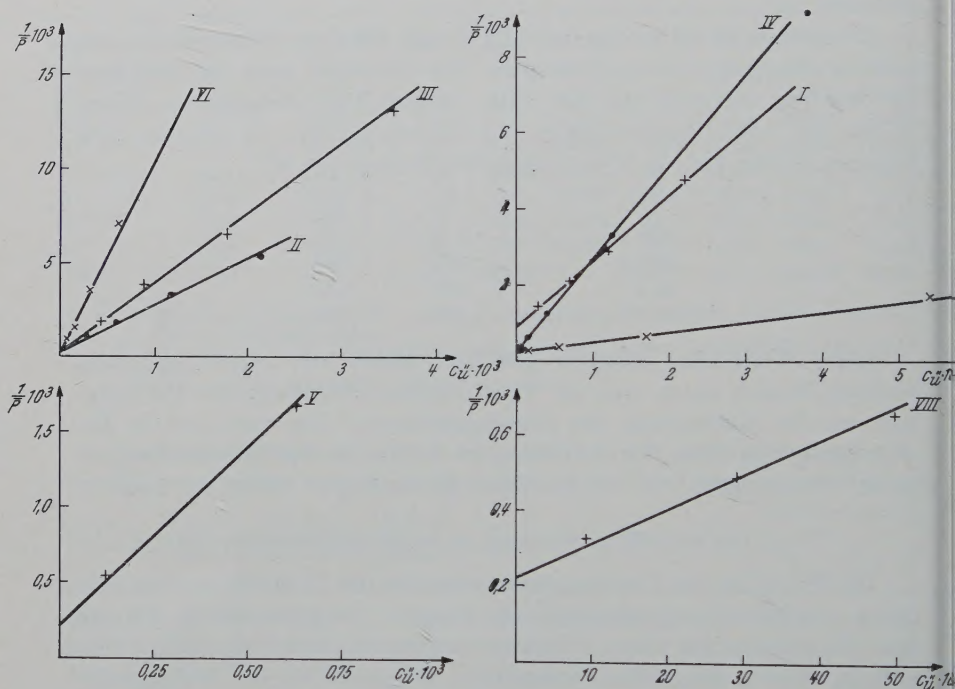


Abb. 1—4. Kettenübertragung durch Modellsubstanzen

- | | |
|---|--|
| I: CBr_4 , 60° | V: CBr_3COOH , 90° |
| II: CBr_4 , 90° | VI: $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 90° |
| III: $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_5$, 90° | VII: $\text{CHBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 90° |
| IV: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}_3$, 90° | VIII: $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 90° |

$c_{\bar{u}}$ ist die Überträgerkonzentration in Molen pro Mol Monomeres

stituenten befindlichen entspricht, und möglicherweise auch dieses für die Aufblockung in Frage kommt. Noch viel wirksamer ist Tribromessigsäureäthylester, was offenbar dem Einfluß der benachbarten Carbäthoxygruppe zuzuschreiben ist. Bei der CCl_3 -Gruppe tritt dieser Effekt allerdings nicht auf; die Übertragungskonstanten von Trichloressigsäureäthylester und Tetrachlorkohlenstoff sind etwa gleich.

Da die Übertragungskonstanten der Endgruppenpolymeren bei 60° , die der meisten Modellsubstanzen bei 90° bestimmt worden waren, sind die erhaltenen Werte nicht unmittelbar vergleichbar. Wie die Messungen an CBr_4 bei 60° und 90° zeigen, ist der bei 90° erhaltene Wert um den Faktor 1,4 größer. Setzt man voraus, daß der Übertragungsschritt in

allen Fällen etwa derselben Aktivierungsenergie bedarf, daß also die Übertragungskonstanten ungefähr gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen, so ergibt sich für die CBr_3 -Gruppe in niedermolekularen Substanzen ein $C_{\bar{u}}$ von 1,7. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den aus Versuchen mit CBr_3 -endgruppenhaltigen Polymeren erhaltenen Werten.

Blockbildung bei der Primärpolymerisation

Die Kenntnis der Werte der Übertragungskonstanten erlaubt auch eine Aussage darüber, bis zu welchen Umsätzen man bei der Primärpolymerisation gehen darf, ohne daß die Verluste an Endgruppen durch Blockbildung mit dem Monomeren bei der Primärpolymerisation ein gewisses Maß übersteigen.

Die Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der Konzentrationen von Überträger ($\dot{U}$), Endgruppen (E) und Blockcopolymerem (B) lauten:

$$-\frac{d\dot{U}}{dt} = k_4 \cdot P^* \cdot \dot{U}; \quad \frac{dE}{dt} = k_4 \cdot P^* \cdot \dot{U} - k_4' \cdot P^*; \quad \frac{dB}{dt} = k_4' \cdot P^* \cdot E.$$

P^* = Konzentration an wachsenden Ketten.

Die Integration der Differentialgleichungen ergibt für den Fall $k_4 \neq k_4'$:

$$\dot{U} = \dot{U}_0 \cdot Q^C; \quad E = \frac{C}{C' - C} \cdot \dot{U}_0 (Q^C - Q^{C'});$$

$$B = \frac{\dot{U}_0}{C' - C} [C(Q^{C'} - 1) - C'(Q^C - 1)].$$

Ist $k_4 = k_4'$, so folgt:

$$\dot{U} = \dot{U}_0 \cdot Q^C; \quad E = \dot{U}_0 \cdot Q^C \ln Q^{-C}; \quad B = U_0 [1 - Q^C + C Q^C \ln Q].$$

$\dot{U}_0$ ist die Überträgerkonzentration zur Zeit $t = 0$, C und C' sind die Übertragungskonstanten von Überträger und Endgruppen, Q das Verhältnis von herrschender Monomerkonzentration zur Ausgangskonzentration, $1 - Q$ ist also der Umsatz an Monomerem.

So liegen beispielsweise im Fall $C = C' = 1$ bei einem Umsatz von 19% noch etwa 90% der insgesamt entstandenen Endgruppen unverbraucht vor, während bei $C = C' = 2$ dasselbe schon bei ca. 10% Umsatz zutrifft. Würde $C = 1$ und $C' = 0,25$ betragen, so liegen die Verhältnisse wegen der Kleinheit der Übertragungskonstanten bei der Sekundärpolymerisation extrem, hier erfolgt die Blockbildung im Primärmonomeren erst bei einem Umsatz von 53% in einem Ausmaß von einem Zehntel des verbrauchten Primärüberträgers.

Bei der Herstellung CBr_3 -endgruppenhaltiger Polymethylmethacrylate liegen dank der niedrigen Übertragungskonstanten ($C = C' \approx 0,4$)

die Verhältnisse so günstig, daß selbst bei einem Umsatz von 30% erst ca. 7% der Endgruppen weiterreagiert haben. Dies ist mithin ein Grund, der, wie eingangs erwähnt, die Wahl unseres Systems (CBr₄, Methylmethacrylat, Styrol) als günstig rechtfertigt.

Blockausbeute

Durch die Kenntnis der Übertragungskonstanten der Primärpolymeren ist die Berechnung der während der Sekundärpolymerisation gebildeten Menge an Blockcopolymerem möglich. Für den Bruchteil des als Homopolymeres vorliegenden Gesamtsekundärpolymeren (G_β) gilt

$$g_\beta = G_\beta \cdot \frac{P_\beta}{(P_\beta)_0}. \quad (4)$$

Der Polymerisationsgrad P_β ist nach Gleichung (3) durch die Übertragungskonstante zugänglich.

Die Menge des entstandenen Blockcopolymeren beträgt daher

$$g_{\alpha+\beta} = G_\beta \left(1 - \frac{P_\beta}{(P_\beta)_0} \right) \left(1 + \frac{P_\alpha \cdot M_\alpha}{P_\beta \cdot M_\beta} \right), \quad (5)$$

während sich für die Menge des unverbrauchten Primärpolymeren ergibt

$$g_\alpha = G_\alpha - G_\beta \frac{P_\alpha \cdot M_\alpha}{P_\beta \cdot M_\beta} \left(1 - \frac{P_\beta}{(P_\beta)_0} \right), \quad (6)$$

wobei G_α die Gesamtmenge des eingesetzten Primärpolymeren vom Polymerisationsgrad P_α , M_α und M_β die Molgewichte von Primär- bzw. Sekundärmonomerem sind.

Der Gewichtsanteil an entstandenem Blockcopolymeren ist jedenfalls um so größer, je kleiner P_β im Vergleich zu $(P_\beta)_0$ ist, das heißt, je größer die Konzentration an Primärpolymerem bzw. je größer seine Übertragungswirkung ist.

Kettenlängenverteilung im Blockcopolymeren

Schließlich ist es möglich, die Verteilungsfunktion der Kettenlängen im Blockcopolymeren anzugeben. Da sowohl bei der Primär- als auch bei der Sekundärpolymerisation die Stabilisierung der Polymerketten vorwiegend durch Übertragung erfolgt, handelt es sich in beiden Fällen um wahrscheinlichste Verteilungen. Für jede Kette von der Länge r in der Verteilungsfunktion des Blockcopolymeren gibt es prinzipiell $r-1$ Entstehungsmöglichkeiten aus den Anteilen des Primär- und des Sekundärpolymeren (ein ähnliches Problem, wie es bei der Berechnung der Verteilung bei Additionsabbruch auftritt, nur daß hier die beiden miteinander kombinierenden Verteilungen verschieden sind).

Es ergibt sich für die Häufigkeitsverteilung (diese Gleichung wurde in ähnlicher Form bereits von *Bamford* und *White* abgeleitet)

$$x_r = \frac{1}{a-b} \left(e^{-\frac{r}{a}} - e^{-\frac{r}{b}} \right), \quad (7)$$

für die Gewichtsverteilung (wenn das Molgewicht von Primär- und Sekundärmonomerem etwa gleich ist, wie bei Methylmethacrylat und Styrol):

$$w_r = \frac{r}{a^2 - b^2} \left(e^{-\frac{r}{a}} - e^{-\frac{r}{b}} \right). \quad (8)$$

Hier sind $\bar{r}$, a und b die mittleren Polymerisationsgrade von Blockco-, Primär- und Sekundärpolymeren. Weiters gelten für das Blockcopolymer die folgenden Beziehungen:

$$\bar{P}_n = \bar{r} = a + b, \quad \bar{P}_w = 2 \cdot \frac{a^2 + ab + b^2}{a + b}, \quad \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 2 - \frac{2ab}{(a+b)^2}$$

Nachweis der Blockcopolymerbildung

Die Bildung von Blockcopolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat wurde entsprechend den dargelegten Gesichtspunkten durch Zusatz von endgruppenhaltigen Polymethylmethacrylaten zu polymerisierendem Styrol erreicht. Um die Bildung von Blockcopolymeren auch präparativ einwandfrei nachzuweisen, muß das Gemisch aus Homoprimär-, Homosekundär- und Blockcopolymerem in seine Komponenten zerlegt werden.

Zunächst wurde versucht, die Auftrennung durch Extraktion mit Aceton, in dem Polystyrol schwer löslich ist, zu erreichen. Diese Methode leidet aber darunter, daß selbst bei höheren Polymerisationsgraden bis zu 10% des Polystyrols löslich sind, andererseits insbesondere von längerkettigem Polystyrol bis etwa 10% Polymethylmethacrylat durch Okkludierung zurückbehalten werden können. So wies selbst der Extraktionsrückstand eines Modellsubstanz-Gemisches aus gleichen Teilen Polystyrol ($P = 800$) und Polymethylmethacrylat ($\bar{P} = 150$) einen Gehalt von 5% an letzterem auf. Die Blockfraktion steht in ihren Löslichkeitseigenschaften zwischen den beiden Homopolymeren und findet sich, je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Bestandteils in der Kette, im löslichen oder im unlöslichen Anteil. Liegen in dem zu untersuchenden Gemisch Blockcopolymeren vor, so kommt es über die vorhin genannten Blindwerte hinaus zu einer Steigerung des Styrolgehaltes der löslichen und einer Zunahme des Methylmethacrylatgehaltes der unlöslichen Fraktion. Diese Überlappung kann als ungefähres Maß für die Blockausbeute herangezogen werden.

Bei allen Versuchen, in denen die Blockbildung den Viskositätsmessungen zufolge zu erwarten war, das heißt überall, wo CBR_3 -endgruppenhaltige Primärpolymere bei der Sekundärpolymerisation eingesetzt worden war, zeigte das Acetonextrakt eine starke Trübung, die sich auch durch längeres Zentrifugieren bei 20 000 g nicht beseitigen ließ. Der Grund hierfür scheint in der chemischen Verschiedenheit der beiden das Blockcopolymeren aufbauenden

Kettenanteile zu liegen, die eine vollständige Klärung verhindert. Bei Verwendung von nicht übertragungsaktiven Primärpolymeren bei der Sekundärpolymerisation bzw. bei Modellsbstanzgemischen aus reinem Polystyrol und Polymethylmethacrylat trat in jedem Fall vollständige Sedimentation ein.

Rascher und bequemer läßt sich eine gewisse Auftrennung durch Fällung aus Benzollösung mit einem Aceton-Wasser-Gemisch erreichen. Das zu untersuchende Polymere wurde zu diesem Zweck in wenig Benzol gelöst und unter heftigem Rühren in die etwa zehnfache Menge eines Gemisches Aceton-Wasser (9:1) eingetropft. Nach Zentrifugieren wurde der Rückstand von der Lösung getrennt, ersterer in Benzol gelöst und beide Fraktionen nach Abdampfen zur Analyse gebracht. Die erhaltenen Zahlen lassen erkennen, daß mittels dieses Verfahrens ebenso wenig wie bei der Extraktion eine Gewinnung des Blockcopolymeren in reiner Form, praktisch frei von Homopolymerem, möglich ist.

Den klarsten Nachweis der erfolgten Blockbildung lieferte eine Fraktionierung nach der von *Baker und Williams*⁶ angegebenen Säulen-

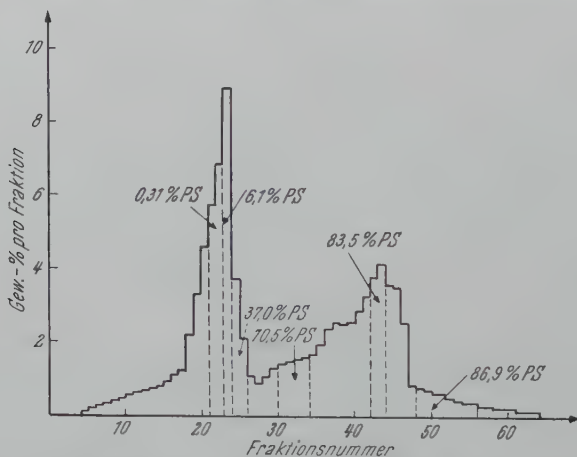


Abb. 5. Fraktionierung eines Homoprämar-, Homosekundär- und Blockcopolymeres enthaltenden Gemisches (MP 5)

methode. Es wurde das Polymerisat MP 5 fraktioniert, die Menge des Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisches betrug etwa 5 ml pro Fraktion. Die resultierende Fraktionierungskurve wird in Abb. 5 wiedergegeben. Die Analyse der einzelnen Anteile lieferte folgende Ergebnisse:

Nr.	Fraktionen	% Polystyrol
1	22—23	0,31
2	24	6,1
3	25—26	37,0
4	31—34	70,5
5	43—44	83,5
6	49—56	86,9

⁶ C. A. Baker und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1956, 2352.

Der Kurvenverlauf zeigt deutlich die von Primär- und Sekundärpolymerem herrührenden zwei Maxima (Fraktion 24 bzw. 43). Bis Fraktion 24 ist der Polystyrolanteil vernachlässigbar. Aus dem Steilabfall bei den Fraktionen 24—27 ist ersichtlich, daß praktisch das gesamte Primärpolymere, das nicht in Blockcopolymeres übergeführt worden war, eluiert wurde. Der Abfall der Verteilungskurve des reinen Homo-primärpolymeren ist an dieser Stelle noch viel steiler, da der sprunghaft ansteigende Polystyrolgehalt bei den Fraktionen 25—26 auf die jetzt einsetzende Eluierung des Polystyrols hinweist. Selbst bei den letzten Fraktionen ist der Polystyrolgehalt noch deutlich von 100% verschieden, so daß man etwa von Fraktion 28 ab die gleichzeitige Eluierung von Homosekundär- und Blockcopolymeren annehmen kann. Der in diesem Bereich etwas abnehmende Gehalt an Methylmethacrylat erklärt sich durch die mit fortschreitender Fraktionsnummer größer werdende Kettenlänge des Polystyrols, während der Polymerisationsgrad des Polymethylmethacrylats, absolut betrachtet, nicht so starken Veränderungen unterliegt, die Fraktionierung der Blockcopolymeren aber im wesentlichen nach der Brutto-Kettenlänge erfolgt. Auffällig ist, daß die Eluate bei den Fraktionen 1—24, die praktisch reines Polymethylmethacrylat enthielten, vollständig klar waren, Fraktion 25 (der Beginn der Abscheidung von Blockcopolymeren) leicht opalisierte, während von Fraktion 26 an bis zum Ende der Fraktionierung (Fraktion 65) eine starke Trübung und Gelpphase auftrat, die sich auch nach 48 Stunden nicht absetzte. Dieses Phänomen steht im Einklang mit den bei der Fällung von blockcopolymerhältigen Gemischen in Aceton—Wasser oder bei deren Extraktion gemachten Beobachtungen und scheint ein Charakteristikum der Blocks zu sein, das auf der chemischen Verschiedenheit der beiden Kettenanteile bzw. auf intermolekularer Micellbildung beruht.

Da die Versuchsbedingungen so gewählt werden können (entsprechend hohe Konzentration an Primärpolymeren), daß die Menge an gebildetem Homosekundärpolymeren vernachlässigbar ist, fallen nach Eluierung des nicht umgesetzten Primärpolymeren reine Blockcopolymere an.

In den Fällen, wo die Blockausbeute aus Fällungsversuchen unter Berücksichtigung der Blindwerte für Löslichkeit und Okkludierung ermittelt worden war, ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den nur aus kinetischen Daten erhaltenen Ergebnissen. So erhielten wir beispielsweise für MP 15 bei der Fällung mit Aceton—Wasser eine lösliche Fraktion von 74,1% des gesamten eingesetzten Polymeren (Styrolgehalt 32,6%), während 25,9% mit einem Styrolgehalt von 83,5% ausfielen. Zieht man hiervon die aus Testversuchen ermittelten Blindwerte für Löslichkeit des Polystyrols (7,2%) bzw. Okkludierung des Polymethyl-

methacrylats (3,8%) ab, und errechnet aus dem Polymerisationsgrad des Primärpolymeren und dem aus Endgruppenkonzentration und Übertragungskonstanten nach (3) ermittelten „idealen“ Polymerisationsgrad des Sekundärpolymeren den Anteil des Blockcopolymeren in der löslichen und der unlöslichen Fraktion, so folgt, auf das gesamte Polymergemisch bezogen, ein Blockgehalt von 40,3%, während die Rechnung unter Benutzung rein kinetischer Meßwerte nach Gleichung (3), (4) und (5) und Umrechnung auf das Gesamtpolymere 41,4% ergibt.

Für die Durchführung der Analysen sind wir unserem Mikrolabor, insbesondere Herrn *J. Zak*, zu Dank verpflichtet. Herrn *H. G. Burger* danken wir für die Durchführung der Fraktionierung.

Zur Kenntnis der Oxydation aromatischer und aliphatischer Ketoverbindungen mit Nitrobenzol in alkalischem Medium

Von

K. Kratzl*, F. E. Hoyos und H. Silbernagel

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien und dem Österreichischen Holzforschungsinstitut Wien

(Eingegangen am 13. Januar 1960)

Das in der Ligninchemie gebräuchlichste oxydative Abbauverfahren zu Vanillin, Syringaaldehyd etc. mittels Nitrobenzol und Alkali wurde auf Modellsubstanzen angewendet und näher studiert. Dabei zeigte sich, daß geeignete Oxoverbindungen zu Dioxoverbindungen oxydiert werden, welche unter den Versuchsbedingungen Benzilsäureumlagerungen (und eventuell auch intramolekulare Cannizzaro-Reaktionen) erleiden, wodurch Hydroxysäuren entstehen, die dann vielfach weiter zu Ketosäuren oxydiert werden können. Decarboxylierung liefert daraus Aldehyde wie z. B. Vanillin. Im Falle der Oxydation von Acetophenonderivaten bleibt die C-Sequenz erhalten, so daß das Oxydationsverfahren auch prinzipiell bei Arbeiten mit derartigen mit Radiokohlenstoff in der Seitenkette markierten Verbindungen anwendbar ist.

Auch Verbindungen ohne Oxogruppen oder aktive Methylengruppen werden unter den Versuchsbedingungen oxydiert.

Im Zusammenhang mit radiochemischen Arbeiten¹ über Ligninabbauprodukte und die Lokalisierung einzelner C-Atome in diesen Phenylpropan- bzw. Phenyläthanderivaten wurde auch die Oxydation mit Alkali und Nitrobenzol² bzw. m-nitrobenzolsulfosaurem Na näher studiert.

* Dem Präsidenten der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, Herrn Direktor Dipl.-Ing. H. Lippert, zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ K. Kratzl und G. Billek, *Holzforsch.* **10**, 161 (1956); *TAPPI* **40**, 269 (1957); *Biochemistry of Wood*, Sympos. II, Proc. 4th internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Pergamon Press, London.

² K. Freudenberg, W. Lautsch und K. Engler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **73**, 167 (1940); W. Lautsch, *Cellulosechemie* **19**, 69 (1941); F. Leger und H. Hibbert, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 565 (1938); I. K. Buckland, G. H. Tomlinson und H. Hibbert, ebenda **59**, 597, (1937); I. A. Pearl und D. L. Beyer, *TAPPI* **42**, 800 (1959).

Diese Methode wurde seinerzeit von *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*³ an zahlreichen Modellsubstanzen untersucht. Als Spaltprodukt der alkalischen Hydrolyse und Oxydation von Ligninsulfosäure wird neben Vanillin (und eventuell Syringa-aldehyd) auch Acetovanillon gefunden². Acetovanillon wurde auch durch direkte Oxydation von Zellstoff-restlignin mit Alkali

Ausgangsmaterial	R · C(OH) (R') · COOH	R · CO · COOH
I: Pinakolin	Trimethylmilchsäure, 49,5%	—
II: Cyclohexanon	1-Hydroxycyclopentan- carbonsäure-(1), 7%	—
III: Benzylaceton	Benzylmilchsäure, 71,8%	—
IV: Phenylessigsäure	—	Benzoylameisensäure, 7,5%
V: Acetophenon	—	Benzoylameisensäure, 67%
VI: o-Hydroxyacetophenon	o-Hydroxymandelsäure, 20% (maximal)	o-Hydroxybenzoyl- ameisensäure, 44%
VII: Acetovanillon	—	Vanilloylameisensäure, 11%*
VIII: Isoacetovanillon (OH:OCH ₃ : COCH ₃ = 1:2:5)	—	—
IX: Acetoveratron	—	Veratroylameisensäure, 15%†
X: Veratroylaceton	—	Veratroyl- und Vanilloyl- ameisensäure, 3,5%††
XI: o-Isoeugenol (OH: OCH ₃ :C ₃ H ₅ = = 1:2:6)		

* Durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosäurem Na bei 100°.

** Durch Oxydation mit Nitrobenzol und Alkali bei 165°.

† Je nach Reaktionsbedingungen verschieden starke Entmethylierung und daher wechselnde Mengen an Veratroyl- und Vanilloylameisensäure.

und Nitrobenzol erhalten⁴. Durch Überführung des Acetovanillons in die entsprechende Ketosäure und anschließende Decarboxylierung können zwei markierte C-Atome der Seitenkette erfaßt werden.

³ *A. v. Wacek* und *K. Kratzl*, Cellulosechemie **20**, 108 (1942); Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 891 (1943); **77**, 516 (1944); Österr. Chemiker-Ztg. **48**, 36 (1947).

⁴ *D. E. Bland* und *C. Stamp*, Austral. Pulp & Paper Ind. Techn. Assoc. Proc. **9**, 179 (1955).

Geht die Reaktion über den Ketoaldehyd, so können, wie später noch näher ausgeführt, Komplikationen in der Deutung der C-Folge auftreten. Oxydiert man Acetovanillon bei 165° mit Alkali und Nitrobenzol³, so erhält man nur Vanillin, bei tieferen Temperaturen jedoch ein Gemisch von Vanillin und Vanilloylameisensäure. Nach Methylierung der pheno-

R · CHO	R · COOH	Bemerkung
—	—	Daneben etwas nicht identifizierte Keto- und Oxalsäure
—	—	
—	—	
—	Benzoessäure, 7%	
Salicylaldehyd, Spur	Salicylsäure, 15%	
Vanillin**	Vanillinsäure, papierchromatogr. bestimmt	
Isovanillin, 46%	Isovanillinsäure, 14%	
—	—	
Aldehydgemisch, 5% Vanillin und Veratrumaldehyd o-Vanillin bis 55%		

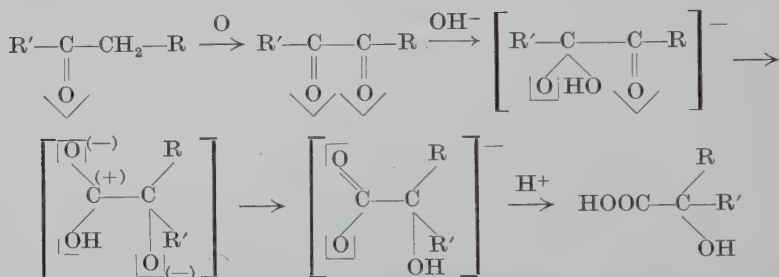
†† Hier ist ein zweimaliges Durchlaufen der Reaktionsfolge notwendig, um durch Eliminierung von 2 C-Atomen Benzaldehyd- bzw. Benzoessäurederivat zu ergeben.

lischen Hydroxylgruppe des Acetovanillons erhielten wir durch Nitrobenzoxolydation bisweilen Veratroylameisensäure mit höherer Ausbeute; daneben geht jedoch bei der Reaktion im stark alkalischen Milieu Entmethylierung vor sich⁵, wie die hohen Ausbeuten an Vanilloylameisensäure beweisen.

⁵ F. E. Brauns und J. B. Hlava, *Holzforsch.* **7**, 62 (1953).

Die Reaktionen des Acetovanillons und des Acetoveratrons legten es nahe, andere, ähnlich gebaute Substanzen auf ihr Verhalten gegenüber Nitrobenzol unter den üblichen Oxydationsbedingungen zu untersuchen.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse der Oxydation verschiedener Ketoverbindungen lassen sich durch folgenden Reaktionsmechanismus erklären:



Durch das Oxydationsmittel entsteht aus der geeigneten Ketoverbindung eine Dicarbonylverbindung, die durch nucleophilen Angriff des OH⁻-Anions eine Benzilsäureumlagerung erleidet.

Ist R = H, so erfährt der Reaktionsablauf folgende Erweiterung:



Falls R' keine zum Carbonyl benachbarte Methylengruppe trägt, ist die entsprechende Säure R'·COOH das Endprodukt der Reaktionsfolge. In einzelnen Fällen ist es jedoch der Aldehyd, falls dieser gegen das Oxydationsmittel genügend stabil ist.

Ist jedoch R'·COOH identisch mit R''·CH₂·COOH, so kann die Methylengruppe wieder zur Carbonylgruppe oxydiert werden, und die entsprechende Ketosäure wird als solche erhalten oder zum Teil decarboxyliert, wie es das Beispiel der Phenylelessigsäure zeigt, aus welcher man Phenylglyoxylsäure und Benzoesäure erhält. Allerdings sind hier die Ausbeuten schlechter als bei Oxydation von Verbindungen des Typus R·CH₂·CO·R, weil die zur Carboxylgruppe benachbarte Methylengruppe reaktionsträger ist als eine zur Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe. Man erhält bei dieser Reaktion viel Ausgangsmaterial (Phenylelessigsäure) zurück. Welche der angegebenen Produkte dann als Hauptprodukte der Reaktion erhalten werden, hängt vom Ausgangsmaterial und den Reaktionsbedingungen ab. Bisweilen ist die „Benzilsäure“ oder die Ketosäure oder der Aldehyd das Hauptprodukt (s. Tab.). Bei Verwendung verschiedenster Modellschubstanzen konnte die Dicarbonylverbindung niemals isoliert werden, jedoch liefert (CH₃)₃C·CO·CHO (Trimethylbrenztraubensäurealdehyd) unter den üblichen Reaktionsbedingungen die Trimethylmilchsäure in nahezu quantitativer Ausbeute.

Bei Verbindungen, welche als Zwischenprodukte der Reaktion Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CHO$ ergeben können, ist die Frage, ob hier die Umlagerung über eine Benzilsäure-umlagerung oder eine innere *Cannizzaro*-Reaktion führt, mit einfachen Mitteln nicht zu entscheiden, da die Endprodukte in beiden Fällen identisch sind.

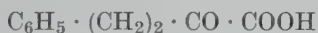
Eine weitere Möglichkeit der Aufspaltung des Reaktionsweges besteht übrigens bei Oxydation von Ketoverbindungen des Typus $X \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Y$ je nachdem als primäres Oxydationsprodukt $X \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Y$ oder $X \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot Y$ entsteht. Oxydiert man Benzylacetone ($X = \text{Benzyl}$, $Y = H$), so wird offenbar hauptsächlich die Methylengruppe oxydiert, woraus dann die α -Benzylmilchsäure (A) als Folgeprodukt resultiert. Würde die endständige Methylgruppe oxydiert werden, so wären als weitere Reaktionsprodukte β -Benzylmilchsäure (B) oder daraus β -Benzylbrenztraubensäure (C) zu erwarten.



OH

A

B



C

Vermutlich werden beide Wege der Anfangsreaktion beschritten, da auch die $—CO \cdot CH_3$ -Gruppierung leicht zu $—CO \cdot CHO$ bzw. $—CHOH \cdot COOH$ oxydiert und umgelagert werden kann, wie es die Oxydation der Acetophenonderivate oder des Pinakolins zeigt. Diese verschiedenen Möglichkeiten wurden jedoch nicht näher untersucht.

Wenn die Oxydation des Lignins zu Vanillin über Acetovanillon

ginge $\left(R = H, R' = \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O}) - \right)$, dann wäre wohl der nächste Schritt

der Reaktion die Oxydation der Methylgruppe zum Aldehyd bzw. zur Säure (Vanilloylameisensäure), die dann durch Decarboxylierung das Vanillin ergibt. In der Aldehydstufe könnte, da diese eine Dicarboxylverbindung ist, eine Disproportionierung (*Cannizzaro*-Reaktion) oder die Benzilsäureumlagerung eintreten. Bei dieser könnte sowohl das Phenylanion, als auch das Hydrid-ion wandern. Tritt ersteres ein, dann müßte ein am C-3 markiertes Phenylpropanderivat inaktives Vanillin ergeben, was aber, wie unsere Versuche mit $^{14}C_3$ -Coniferin zeigten^{1, 6}, nicht der Fall ist. Dies steht in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von C. J. Collins und O. K. Neville⁷, die ^{14}C -markiertes Phenylglyoxal um-

⁶ K. Kratzl und H. Faigle, Mh. Chem. **89**, 708 (1958).

⁷ C. J. Collins und O. K. Neville, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2471 (1951).

lagerten und durch Abbau der gebildeten Mandelsäure fanden, daß keine Umlagerung der C-Seitenkette stattgefunden hatte. Der Wasserstoff wandert als Hydrid-ion, das C-Skelett bleibt erhalten. Auch die Versuche von *W. v. E. Doering*, *T. I. Taylor* und *E. F. Schoenewaldt*⁸ mit schwerem Wasser zeigten dieselben Resultate, die gebildete Mandelsäure enthält kein fest gebundenes Deuterium. Zahlreiche Autoren beschäftigten sich mit den Benzilsäureumlagerungen geeigneter Diketone, wobei sie ähnliche Markierungsmethoden anwendeten und die Wanderungstendenzen verschiedener Reste genau bestimmten⁸.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß nicht nur Ketoverbindungen durch Nitrobenzol und Alkali oxydativ abgebaut werden können, wie das durch Oxydation von o-Isoeugenol gezeigt werden konnte, welches keine Carbonylgruppe enthält und dennoch bis 55% o-Vanillin neben nicht näher bestimmten anderen o-Produkten lieferte. Die altbekannte, fast quantitativ verlaufende Oxydation des Isoeugenols zu Vanillin ist eine technische Darstellung des letzteren, und selbst Substanzen mit gesättigten Seitenketten, wie z. B. Kreosol und Propylguajacol, können teilweise zu Vanillin abgebaut werden³.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bedingungen der Oxydationsreaktion

Als Reaktionsmedium diente meistens 2 n NaOH, in einigen Fällen schwächere Lauge. Als Oxydationsmittel wurde meist Nitrobenzol gewählt, wobei dessen Menge so bemessen wurde, daß immer ein beträchtlicher Überschuß davon vorhanden war. Die Reaktion wurde in einem Edelstahlautoklaven mit 100 ml Inhalt vorgenommen. Der Autoklav wurde im Luftbad bei der jeweils angegebenen Temperatur gedreht, erst nach 3 Std. hat dabei der Autoklaveneinhalt die Temperatur des umgebenden Luftbades angenommen. In einigen Fällen wurden größere Mengen an Substanz zur Reaktion gebracht und dann ein Rührautoklav mit 0,5 l Inhalt verwendet. Dabei wurde die Temperatur direkt gemessen, so daß die Innentemperatur des Autoklaven ständig bekannt war.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

Überschüssiges Nitrobenzol und nichtsaure Reaktionsprodukte wurden mit lipophilen Lösungsmitteln extrahiert. Die wäßrige Phase wurde dann bei pH 7 mit Äther extrahiert, wobei Phenole und Phenolaldehyde abgetrennt werden. Ätherextraktion bei pH 2 liefert die Säuren. Die Trennung einzelner Komponenten der Phenol- oder Säurefraktion erfolgt je nach Substanzgemisch auf Grund verschiedener Lösungseigenschaften und oftmals mit Hilfe von Reaktionen der Carbonylgruppen. Die substituierten Benzoylameisensäuren oder Benzaldehyde können mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

⁸ *W. v. E. Doering*, *T. I. Taylor* und *E. F. Schoenewaldt*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 455 (1948); *E. C. Hendley* und *O. K. Neville*, ebenda **75**, 1995 (1953); *O. K. Neville*, *M. T. Clark*, *C. J. Collins*, *H. W. Davis*, *E. Groven Stein jr.* und *E. C. Hendley*, Abstr. Amer. Chem. Soc. 6th SW Reg. Meet. San Antonio (1950), J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3499 (1948); Brookhaven Conf. Reg. Chem. Conf. Nr. 4, 49 (1950); U. S. Atom. Energ. Comm. Doc. BNL 44 (1950).

quantitativ gefällt, isoliert und identifiziert werden. Spuren von Hydroxysäuren neben Ketosäuren sind wesentlich schwieriger quantitativ zu erfassen. Wenn die genaue Kenntnis der Ausbeute an diesen Säuren nicht erforderlich ist, genügt die acidimetrische Titration der Summe (Ketosäure + Hydroxysäure), um nach gravimetrischer Bestimmung der Ketosäure durch Differenzbildung die Hydroxysäure zu ermitteln. Dabei ist allerdings auf eventuelle Störung durch weiter abgebaute Säuren zu achten. Derart wurde bei der Auswertung der Ergebnisse der Oxydation von o-Hydroxy-acetophenon verfahren, wobei die Salicylsäure durch ihre geringe Löslichkeit in Wasser leicht und mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen ist. Die kalte wäßrige Lösung enthält fast nur o-Hydroxy-mandelsäure und o-Hydroxybenzoyl-ameisensäure. Letztere kann in einem aliquoten Teil mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt und bestimmt werden. Kleine Mengen der Hydroxysäure sind hier schwer zu isolieren, weil sie nicht kristallisiert und als Syrup anfällt. Im Falle der Oxydation von Pinakolin oder Benzylaceton entsteht die Hydroxysäure als Hauptprodukt und kann daher durch Umkristallisieren leicht rein gewonnen werden. Kleine Mengen von Ketosäuren werden neben Hydroxysäure durch Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin identifiziert.

Eine Trennung der Aldehyde erübrigt sich meistens, da bei der Reaktion gewöhnlich nur ein Aldehyd entsteht. Um ihn quantitativ zu bestimmen, kann ebenfalls mit dem genannten Carbonylreagens gefällt werden. Für Vanillin hat sich besonders das schon seit langer Zeit zu seiner quantitativen Bestimmung verwendete m-Nitrobenzhydrazid bewährt^{9, 1}. Schwieriger ist die Erfassung von Veratrumaldehyd, da dieser in der Nitrobenzolphase vorhanden ist, jedoch ist es auch hier gelungen, den Aldehyd wenigstens qualitativ oder halbquantitativ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu isolieren und zu identifizieren. In solchen Fällen besteht eine weitere Möglichkeit darin, das Nitrobenzol durch das weitgehend gleichartig reagierende m-nitrobenzolsulfosaure Na zu ersetzen, wodurch nur wasserlösliche, neutrale Salze als Reaktionsprodukte des Oxydationsmittels entstehen und dadurch neutrale Reaktionsprodukte der zu oxydierenden Substanz leicht abgetrennt werden können.

Versuchsbedingungen bei der Oxydation und Ergebnisse im einzelnen

Pinakolin (I): Je 5 g (I) wurden mit 10 g Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH bei einer Luftbadtemp. von 165° 3³/₄ Stdn. oxydiert. Dabei wurden 14% Trimethylmilchsäure erhalten. Bei Anwendung einer konstanten Innentemp. des Autoklaven von 175° durch 3 Stdn. konnten 49,5% Trimethylmilchsäure neben 26% Oxalsäure und 0,7% Ketosäure erhalten werden. Die Ketosäure wurde nicht näher identifiziert.

Cyclohexanon (II): 5 g (II) wurden mit 100 ml 6 n NaOH und 5 g Nitrobenzol bei 100° durch 40 Min. oxydiert. Etwa 70% (II) wurde zurückgewonnen, vom Rest waren 7% in 1-Hydroxycyclopentancarbonsäure-(1) übergeführt. Daneben entstanden beträchtliche Mengen Harz. Desgleichen wurden 2 g (II) mit 250 ml 1 n NaOH und 10 g m-nitrobenzolsulfosaurem Na als Oxydationsmittel bei 100° durch 1 Stde. zur Reaktion gebracht. Auch hier wurden 7% 1-Hydroxycyclopentancarbonsäure-(1) erhalten.

Benzylaceton (III): 2 g (III) wurden mit 5 ml Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH durch 3¹/₂ Stdn. bei 165° Badtemp. behandelt. Es konnten 71,8%

⁹ J. Hanuš, Z. Unters. Lebens- und Genußmittel [2] **10**, 585 (1905); Chem. Zbl. **1906** I 89.

reine Benzylmilchsäure erhalten werden. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnten geringe Mengen (4,2%) Ketosäure gefällt werden.

Phenyllessigsäure (IV): 2 g (IV) wurden mit 2 g Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH $3\frac{3}{4}$ Stdn. bei 165° Badtemp. oxydiert. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden aus den Reaktionsprodukten 7,5% bzw. bei einem Parallelversuch 5,8% Benzoylameisensäure gefällt. Bei einem weiteren Parallelversuch mit 10 g (IV) und sonst gleichen Bedingungen durch 3 Stdn. konnten 7% Benzoessäure isoliert werden.

Acetophenon (V): 5 g (V) wurden mit 12 ml Nitrobenzol und 200 ml 2 n NaOH 3 Stdn. bei konstanter Innentemp. von 165° oxydiert. Dabei konnten bis 67% Benzoylameisensäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert werden.

o-Hydroxyacetophenon (VI): 2 g (VI) wurden mit 5 ml Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH bei 165° Badtemp. durch $3\frac{3}{4}$ Stdn. oxydiert. Dabei konnten bei mehreren Parallelversuchen 12 bis 15% Salicylsäure und 44% Ketosäure (als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt und identifiziert) gefunden werden. Ferner wurden 20,5% Hydroxysäure aus der Summe der Säureäquivalente nach Abtrennung der Salicylsäure und der der Ketosäure zugeordneten Säureäquivalente durch Differenzbildung ermittelt. Das Auftreten von Salicylaldehyd, nur in Spuren, konnte wahrscheinlich gemacht werden.

Acetovanillon (VII): Dieses liefert unter üblichen Bedingungen (165°, $3\frac{3}{4}$ Stdn.) in guter Ausbeute Vanillin⁴; bei 100° mit m-nitrobenzolsulfosaurem Na entsteht hingegen auch Vanilloylameisensäure¹⁰.

Iso-Acetovanillon (VIII): 2 g (VIII) mit 80 ml 2 n NaOH und 5 ml Nitrobenzol ergaben bei 165° Badtemp. während $3\frac{1}{2}$ Stdn. 26% Isovanillin; 1 g mit 40 ml 2 n NaOH und 2,5 ml Nitrobenzol bei 165° Badtemp. in 4 Stdn. 39,3% Isovanillin, bei einem Parallelversuch sogar 46,6% Isovanillin. Bei diesen Versuchen wurde die Ketosäure nicht isoliert, an Vanillinsäure konnten 14% gefunden werden.

Acetoveratron (IX): Hier konnte Vanilloylameisensäure in größeren Mengen erhalten werden. Unter milderer Bedingungen entstand daneben Veratroylameisensäure. Bei Anwendung von 1 g (IX), 40 ml 2 n NaOH und 2,5 ml Nitrobenzol (165° Badtemp. und $3\frac{1}{2}$ Stdn. Reaktionszeit) konnten 90% d. Th. an Vanilloylameisensäure neben 4,25% Vanillin und 0,5% Vanillinsäure isoliert werden. Unter sonst gleichen Verhältnissen, bei 155° Innentemp. und mit 80 ml 0,75 n NaOH, wurden 15,5% Veratroylameisensäure gefunden.

Veratrylaceton (X): 2 g (X) wurden mit 5 ml Nitrobenzol und 80 ml 2 n NaOH bei 165° Badtemp. durch $3\frac{1}{2}$ Stdn. oxydiert. Es konnten nur 3,8% Veratroylameisensäure neben viel harzigen Produkten isoliert werden. Ferner wurden je 2,5% Vanillin und Veratrumaldehyd gefunden.

o-Isoeugenol (XI): 2,4 g (XI) wurden mit 5 ml Nitrobenzol bei 165° Innentemp. mit 200 ml 2 n NaOH durch 3 Stdn. oxydiert. Es wurden 47%, bei einem Parallelversuch sogar 55% o-Vanillin als m-Nitrobenzhydrazon isoliert.

¹⁰ G. Billek, unveröffentlicht.

Poly-DL-C-propargylglycin

2. Mitt. über Acetylen-Aminosäuren¹
5. Mitt. über synthetische Polypeptide²

Von

K. Schlögl und H. Pelousek

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

Polymerisation von DL-C-Propargylglycin-N-carbonsäure-anhydrid (II) lieferte ein Poly-propargylglycin (III) vom mittleren Polymerisationsgrad $n = 32$. Versuche, ausgehend von diesem Polypeptid durch Reaktionen an den Acetylenbindungen zu entsprechenden Derivaten zu gelangen, führten bis auf eine Ausnahme (oxydative Kupplung) zu keinen eindeutigen Ergebnissen.

Das Polypeptid besitzt jedoch Austauschereigenschaften gegenüber Ag- und Cu-Ionen.

Zum Vergleich wurden über die N-Trifluoracetylderivate auch das Di- und Tripeptid des Propargylglycins dargestellt. Oxydative Kupplung eines Dipeptidderivates (IX) mit Cu-Acetat in Pyridin-Äther führte zu einem makrocyclischen Produkt, dem wahrscheinlich die Struktur eines Cyclo-bis-dipeptides (XIV) zukommt.

In Weiterführung der Untersuchungen sowohl über Acetylen-Aminosäuren¹ als auch über synthetische Polypeptide² haben wir das Poly-C-propargylglycin (III, $n = 32$) dargestellt, welches — wie das schon früher beschriebene Poly-C-allylglycin³ — infolge der ungesättigten Seitenketten weiteren Umsetzungen zugänglich sein sollte. Im vorliegenden Fall schienen besonders durch die reaktionsfähige $C \equiv CH$ -Gruppierung einige interessante Möglichkeiten gegeben.

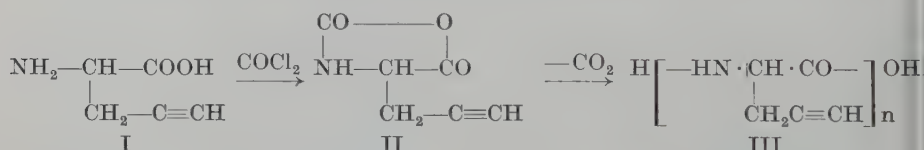
¹ 1. Mitt.: K. Schlögl, Mh. Chem. **89**, 377 (1958).

² 4. Mitt.: K. Schlögl und H. Fabitschowitz, Mh. Chem. **86**, 233 (1955).

³ K. Schlögl und H. Fabitschowitz, Mh. Chem. **85**, 1060 (1954).

Wenn sich auch die meisten Reaktionen der Acetylenchemie⁴ — nicht zuletzt wahrscheinlich wegen der Schwerlöslichkeit des Polypeptides — nicht oder zumindest nicht eindeutig realisieren ließen, soll doch über die Synthese und Untersuchungen am Polypeptid kurz berichtet werden, das vor allem wegen seiner Austauschereigenschaften gegenüber Ag- oder Cu-Ionen einiges Interesse beanspruchen darf.

Die Darstellung des Poly-propargylglycins (III) erfolgte in üblicher Weise durch Polymerisation des entsprechenden N-Carbonsäureanhydrides (II) (das aus Propargylglycin (I) mit Phosgen in absol. Tetrahydrofuran glatt zugänglich war) in Nitrobenzol mit Spuren Ammoniak als Starter. Das Polypeptid fiel nach entsprechender Aufarbeitung und Reinigung (siehe exper. Teil) als farbloses Pulver an, das in den wichtigsten Polypeptidlösungsmitteln mit Ausnahme von flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich ist. Es zersetzt sich oberhalb 310° und besitzt nach der Aminostickstoffbestimmung⁵ ein mittleres Molgewicht von etwa 3100 und damit einen mittleren Polymerisationsgrad von $n = 32$.



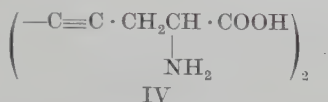
Im IR-Spektrum trat neben den zu erwartenden Amidbanden die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande nur schwach in Erscheinung, was ein molares Verhältnis von CONH zu $\text{C}\equiv\text{C}$ wie 1:1 unwahrscheinlich erscheinen ließ. Da jedoch auch im Propargylglycin selbst die Intensität der CONH -Bande gegenüber der Acetylenbande stark überwiegt, ferner Druckhydrolyse des Polypeptides mit Salzsäure (4 Stdn. bei 140°) im Papierchromatogramm Propargylglycin zeigte und die berechnete Menge Ag vom Polypeptid gebunden wird (siehe S. 233), scheint die angenommene Struktur des Polypeptides mit der intakten $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Gruppe in der Seitenkette bewiesen. Im Chromatogramm von Hydrolysaten verschiedener Polypeptidfraktionen trat neben I immer wieder ein zweiter Fleck mit höherem R_F -Wert auf, der einem HCl -Additionsprodukt zuzuschreiben ist, wie aus Kontrollversuchen mit reinem Propargylglycin hervorgeht. (Über ein HBr -Additionsprodukt siehe weiter unten.)

Versuche, an dem Polypeptid die üblichen Reaktionen einer (endständigen) Acetylenbindung, wie etwa Hydrierung, Wasseraddition oder Carboxylierung (letztere über das Na-Salz, das in flüssigem Ammoniak mit NaNH_2 erhalten wurde, mit CO_2 -Schnee) auszuführen, führten zu

⁴ R. A. Raphael, Acetylenic Compds. in Org. Chem., Butterworths, London 1955.

⁵ G. Kainz, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 349; G. Kainz und F. Schöller, Biochem. Z. **327**, 292 (1955).

keinen definierten Ergebnissen bzw. nur zu geringfügigem Umsatz, wie sich aus den IR-Spektren bzw. nach papierchromatographischer Kontrolle der Hydrolysate der Reaktionsprodukte ergab. Oxydative Kupplung lieferte jedoch ein quervernetztes Polypeptid, da nach Hydrolyse im Chromatogramm neben chlorierten Produkten deutliche Mengen des bereits früher beschriebenen Bis-propargylglycins (IV)¹ vorlagen. Die besten Ergebnisse wurden dabei mit wasserfreiem Cu(II)-acetat in Pyridin-Äther (Modifizierung von *Eglinton* und *Galbraith*⁶) erzielt, während die übliche Ausführungsform der oxydativen Kupplung⁴ weit geringere Mengen an Kupplungsprodukt ergab.



Das Vorliegen von $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Gruppen zusammen mit der Schwerlöslichkeit des Polypeptides legten es nahe, es auf seine Austauschereigenschaften, vor allem gegen Ag-, aber auch gegen Cu-Ionen hin zu untersuchen. Auf andere (Schwermetall)-ionen wurde nicht geprüft, so daß über die Spezifität der Austauscherwirkung keine Aussagen gemacht werden können. Besonders bequem konnte dabei der Umsatz beim Arbeiten mit Silbernitratlösungen verfolgt werden, da pro gebundenem Äquivalent Ag^+ die entsprechende Menge Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird, die sich leicht alkalimetrisch erfassen läßt. Mehrstündiges Schütteln einer Suspension des Polypeptides (in Mengen von 4 mMol) mit einem Unterschuß von Ag (15 ml n/10 AgNO_3 -Lösung, d. s. 1,5 mMol) unter Zusatz eines Netzmittels führte zur Bindung von nur 0,5 mMol Ag (33%), während beim Arbeiten mit einem Ag-Überschuß (20 mMol, 20 ml n- AgNO_3) die Austauscherkapazität des Polypeptides voll ausgenützt wird (4 mMol Ag gebunden), wie übrigens auch aus der Gewichtszunahme festgestellt werden konnte. Aus dem Silbersalz konnte das Polypeptid durch Schütteln mit einer Natriumcyanidlösung wieder regeneriert werden.

Das hellgrüne Cu(I)-salz des Polypeptides wurde auf ähnliche Weise durch Schütteln mit einer Lösung von Cu_2Cl_2 in Ammonchlorid erhalten; es wurde dann auch für die oxydative Kupplung (siehe oben) eingesetzt.

Schlechter, wenn auch qualitativ ähnlich, waren die Ergebnisse bei Verwendung von Säulen, in die das Polypeptid als solches oder adsorbiert an Celit (siehe exper. Teil) gefüllt wurde.

Nach einmaligem Durchfluß eines (5molaren) Überschusses einer 2 n-Silbernitratlösung (8 mMol Polypeptid, 20 ml Lösung) wurden auch bei geringer Durchflußgeschwindigkeit (ca. 5 ml pro Stde.) nur 70% (5,6 mMol) Ag gebunden. Bei einem Ag-Überschuß hingegen (8 mMol Peptid, 8 ml n/10 Silbernitratlösung, d. s. 0,8 mMol) waren nur 45%

⁶ *G. Eglinton* und *A. R. Galbraith*, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 889.

(0,36 mMol) der angebotenen Silbermenge gebunden worden. Dieser Wert sank bei mehrfacher Wiederholung des Durchfließens auf 0,35, 0,30 mMol und dann mit zunehmender Belastung der Säule noch weiter ab. Er war aber von der Menge der durchfließenden Silberlösung (5 bis 20 ml n/10 AgNO₃) ziemlich unabhängig, nicht aber von der Konzentration. Bei n/100 AgNO₃-Lösungen (20 ml) wurden nach einmaligem Durchfluß nur mehr etwa 0,05 mMol Ag adsorbiert.

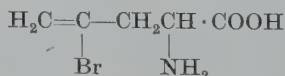
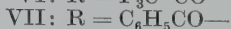
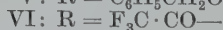
Beim Waschen mit Wasser wurde kein Silber eluiert, hingegen konnte mit Natriumcyanidlösung die Säule wieder regeneriert werden (Ag wurde praktisch quantitativ eluiert); sie zeigte nachher die ursprünglichen Eigenschaften (Belastbarkeit!).

Bei dem auf Celit adsorbierten Polypeptid lagen die Verhältnisse ähnlich, doch wurde pro Durchfluß und mMol Polypeptid eher noch weniger Ag (ca. 0,2 mMol) unter sonst analogen Verhältnissen gebunden.

Es scheint also nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich, mit Hilfe von Polypropargylglycin auf die beschriebene Weise Ag-Ionen aus wäßrigen Lösungen *quantitativ* zu entfernen.

Zusätzlich zu dem Polypeptid haben wir noch die beiden ersten Glieder der polymerhomologen Reihe, nämlich das Di- und Tripeptid des DL-C-Propargylglycins (III, n = 2 bzw. 3) auf folgendem Weg dargestellt:

Zum Schutz der Aminogruppe wählten wir zuerst die Carbobenzoxygruppe, doch zeigte sich, daß eine Abspaltung dieser Gruppe aus dem N-Cbzo-Propargylglycin (V) ohne Veränderung des Aminosäurerestes nicht möglich war. Hydrierende Abspaltung war ja wegen der Dreifachbindung von vornherein auszuschließen, aber auch HBr in Eisessig⁷ führte selbst nach kurzer Zeit zu HBr-Addition an die Dreifachbindung, wie aus Kontrollchromatogrammen ersichtlich war, in denen neben unverändertem Propargylglycin auch beträchtliche Mengen des bromierten Produktes vorlagen; dieses wurde zum Vergleich aus Propargylglycin durch HBr-Behandlung dargestellt und als Monobromallylglycin (VIII) identifiziert.



VIII

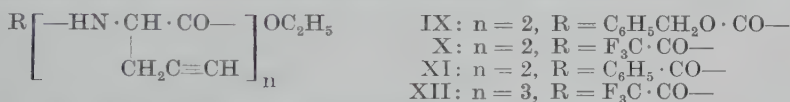
Von anderen in Frage kommenden Aminoschutzgruppen schien der Trifluoracetyl(TFA-)rest⁸ wegen der milden Bedingungen zur Abspaltung am geeignetsten. Tatsächlich war aus TFA-Propargylglycin (VI) die

⁷ D. Ben-Ishai und A. Berger, J. Org. Chem. **17**, 1564 (1952).

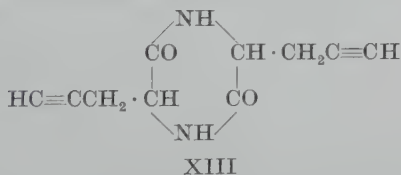
⁸ F. Weygand und R. Geiger, Chem. Ber. **89**, 647 (1956); F. Weygand und E. Csendes, Angew. Chem. **64**, 136 (1952).

Aminosäure unverändert regenerierbar und daher wurde diese Gruppe für die Peptidsynthese gewählt. Als zweite Kupplungskomponente benötigten wir den (Äthyl)-ester des Propargylglycins; hier erwies sich die übliche Veresterungsmethode für Aminosäuren (mit HCl-Gas in Alkohol) als unbrauchbar, da sie wieder in wechselnden Mengen zu chlorierten Produkten führte, wie nach Verseifung und Chromatographie festgestellt wurde. Veresterung in Äthanol unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure ergab aber in guten Ausbeuten den gewünschten Ester.

Diesen Ester kuppelten wir nun nach der Carbodiimidmethode mit TFA-Propargylglycin (VI), aber auch mit Cbz- und Benzoyl-propargylglycin (V bzw. VII) zu den entsprechend geschützten Dipeptidderivaten (IX, X und XI). Aus dem TFA-Dipeptidester (X) konnten dann mit verd. NaOH beide Schutzgruppen (Ester und TFA-Rest) entfernt werden, wobei man zum Dipeptid (III, $n = 2$) gelangte, das sich unter Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff zum Norvalylnorvalin hydrieren ließ, das durch Hydrolyse zum Norvalin identifiziert wurde.



Unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (Eiskühlung, kurze Reaktionszeit) konnte das Dipeptid mit HCl-Gas in absol. Äthanol in den Äthylester übergeführt werden, der chlorfrei war, sehr leicht in das Dioxopiperazin (XIII) übergang, sich aber nach der Carbodiimidmethode



in befriedigender Ausbeute mit TFA-Propargylglycin (VI) zum N-TFA-Tripeptidester (XII) umsetzen ließ, aus dem nach Behandeln mit verd. NaOH das papierchromatographisch einheitliche Tripeptid (III, $n = 3$) erhalten wurde. Die Ninhydrinreaktion des Di- und Tripeptides führt, wie auch die des Propargylglycins und anderer Acetylenamino-säuren¹ nicht zu violetten, sondern zu gelbbraunen Flecken am Papier.

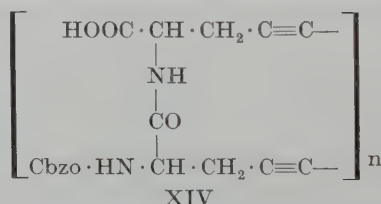
Zum Abschluß sollen noch kurz Versuche erwähnt werden, ausgehend vom N-Cbz-Dipeptidester (IX) durch oxydative Kupplung unter geeigneten Bedingungen zu makrocyclischen Verbindungen zu gelangen, die analog anderen Arbeiten^{6,9} über eine bifunktionelle Acetylenverbindung,

⁹ F. Sondheimer und Y. Amiel, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4178 (1956); dieselben und R. Wolovsky, ebda. **79**, 4247 (1957); F. Sondheimer und R. Wolovsky, ebda. **81**, 1771 (1959).

wie sie beim Dipeptid vorliegt (zwei $C\equiv CH$ -Gruppen in einem Molekül), zugänglich sein mußten.

Tatsächlich erhielten wir in Pyridin-Äther mit $Cu(II)$ -acetat in großer Verdünnung aus 0,5 g IX nach Verseifen der Estergruppen etwa 10 mg einer Säure, die papierchromatographisch einheitlich war, nach Hydrolyse kein Propargylglycin, sondern nur mehr die dimere Verbindung (IV) zeigte, die verhältnismäßig scharf schmolz (142 — 148°) und auch die richtigen Analysenwerte (N, Äqu.-Gew.) ergab.

Auf Grund des Schmelzpunktes und des papierchromatographischen Verhaltens ist eine polymere Verbindung auszuschließen; jedoch ließen sich wegen der geringen Mengen weder die Ringgröße noch die Art der Verknüpfung (symmetrisch oder asymmetrisch) festlegen. An Modellen läßt sich zeigen, daß intramolekularer Ringschluß im Dipeptid (zu einem 10er Ring) unmöglich ist. Es scheint das Vorliegen eines Cyclo-bis-dipeptides (20gliedriger Ring) (XIV, $n = 2$) am wahrscheinlichsten.



Die Mikroanalysen wurden von Herrn Doz. Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des Analytischen Institutes ausgeführt.

Die Aufnahme der IR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. J. Derkosch.

Experimenteller Teil

C-Propargylglycin-N-carbonsäureanhydrid (II)

17,5 g Propargylglycin¹ wurden in 250 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und in die Suspension wurde unter Rühren bei 40 — 50° COCl_2 bis zur völligen Lösung (15 Min.) und dann noch 45 Min. eingeleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. bei 40° wurde der feste Rückstand aus absol. THF-Petroläther zweimal umkristallisiert. Schmp. 125 — 127° (Zers. ab ca. 130°)¹⁰. Ausb.: 18,0 g (84% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$. Ber. N 10,07. Gef. N 10,35.

Poly-C-propargylglycin (III, $n = 32$)

17,0 g N-Carbonsäureanhydrid (II) wurden in 350 ml frisch destilliertem absol. Nitrobenzol unter schwachem Erwärmen gelöst, mit 1 ml einer gesättigten Lösung von NH_3 -Gas in absol. Dioxan versetzt und am Wasserbad erhitzt. Schon nach 15 Min. begann die Lösung zu einer Gallerte zu erstarren. Nach

¹⁰ Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt.

24 Stdn. wurde gekühlt, mit 350 ml Äther versetzt, abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Schließlich wurde das helle, fast farblose Pulver im Apparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Zersp.: 310—330°. Ausb.: 10,5 g (92% d. Th.). Das Polypeptid ist in flüssigem Ammoniak löslich und kann aus der Lösung unverändert rückgewonnen werden. Es ist praktisch unlöslich in Dimethylformamid, Eisessig, wasserfreier Ameisensäure (zum Unterschied von Polyallylglycin³), Wasser, Alkohol und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

(C₅H₅NO)₃₂. Ber. N 14,70, N_{NH₂} 0,46. Gef. N 14,91, N_{NH₂} 0,45.

Die *Hydrolyse* des Polypeptides erfolgte durch 4—5stdg. Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 130—140°. Der Abdampfdruckstand wurde absteigend auf Schleicher & Schüll 2043a mit dem Gemisch n-Butanol-Äthanol-konz. wäßr. Ammoniak-Wasser (4:4:1:1) chromatographiert. Es traten zwei Flecken mit den R_F-Werten 0,27 (Propargylglycin) und 0,34 (chloriertes Produkt) auf.

Oxydative Kupplung von Poly-propargylglycin

a) Eine Suspension von 0,4 g Polypeptid in 100 ml absol. Pyridin wurde zusammen mit 1,5 g Cu(II)-acetat 3 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 500 ml n HCl erhielt man 0,5 g braunen Niederschlag, der ähnliche Eigenschaften wie das Polypeptid selbst besaß und nach Hydrolyse (Bedingungen wie beim Polypeptid, s. oben) neben chlorierten Produkten mit höherem R_F-Wert den Fleck des Bis-propargylglycins (IV) (Vergleich mit einer authentischen Probe¹) zeigte. Propargylglycin war nicht mehr nachzuweisen.

b) 0,38 g Polypeptid wurden in einer Lösung von Cu₂Cl₂ in gesättigter NH₄Cl-Lösung suspendiert (50 ml) und 4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Das hellgrüne Cu-Salz (0,4 g) wurde abgesaugt, in 20 ml Wasser suspendiert und die Suspension unter heftigem Rühren tropfenweise mit 5 ml Perhydrol versetzt. Nach weiterem Rühren (30 Min.) wurde das schwarzbraune Produkt abgesaugt und wie beschrieben hydrolysiert. Im Hydrolysat lagen neben chlorierten Produkten etwa gleichstarke Flecken von Propargylglycin und des dimeren Produktes (IV) vor.

Polypeptid als Austauscher

a) *ohne Träger*: Verwendet wurden Röhrchen vom Durchmesser 0,5 cm, in die das gut gepulverte Polypeptid (0,76 g, d. s. 8 mMol) unter Klopfen etwa 5 cm hoch eingefüllt wurde. Nach Waschen mit Wasser wurden die zu prüfenden Silbernitratlösungen, denen einige Tropfen eines Netzmittels (Tee-pol) zugesetzt worden waren, durchfließen gelassen. Nach jeder Bestimmung wurde mit dest. Wasser nachgewaschen. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug (evtl. nach Anlegen eines geringen Vak.) etwa 10 ml pro Stde.

Im Eluat erfolgte die Bestimmung der Salpetersäure nach Versetzen mit überschüssigem NaCl (Ausfällen des überschüssigen Silbers) durch Titration mit n/10 NaOH. Kontrollversuche zeigten, daß auf diese Weise HNO₃ neben AgNO₃ quantitativ erfaßt werden kann.

b) *mit Träger*: 0,38 g Polypeptid (4 mMol) wurden in ca. 50 ml flüssigem NH₃ gelöst und die Lösung mit 3,8 g Celit (Nr. 535) gut verrührt. Nach Verdunsten des Ammoniaks wurde noch im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure gut getrocknet. Von diesem Pulver wurden Mengen, die 2 mMol entsprachen (2,1 g), in Chromatographieröhrchen (1 × 10 cm) gefüllt

und vor Benützung gut mit dest. Wasser gewaschen. Auch hier wurde die Durchflußgeschwindigkeit auf ca. 10 ml/Stde. eingestellt.

N-Cbzo-Propargylglycin (V)

1,13 g Propargylglycin (0,01 Mol) wurden mit 2,2 g Chlorkohlensäurebenzylester (0,013 Mol) in n-NaOH in üblicher Weise acyliert. Nach dem Ausäthern der alkalischen Lösung wurde angesäuert und erneut ausgeäthert. Der Ätherrückstand lieferte 2,1 g (85% d. Th.) Cbzo-Aminosäure, die, aus Äther-Petroläther umkristallisiert, von 132—133° schmolz.

$C_{13}H_{13}NO_4$. Ber. Äqu.-Gew. 247. Gef. Äqu.-Gew. 249 (Tit.).

Die *Abspaltung des Cbzo-Restes* erfolgte durch Behandeln von 0,5 g Cbzo-Propargylglycin mit 5 ml Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt war. Nach 1 Stde. bei Zimmertemp. wurde die klare Lösung mit absol. Äther und Petroläther (je ca. 100 ml) verdünnt, wobei sich das Hydrobromid abschied. Es wurde in absol. Äthanol gelöst und mit Pyridin die Aminosäure in Freiheit gesetzt. Im Papierchromatogramm (Bedingungen wie oben, S. 233) lagen zwei Flecken mit den R_F -Werten 0,27 und 0,46 von etwa gleicher Stärke vor.

Brom-allylglycin (VIII)

0,5 g Propargylglycin wurden in 5 ml HBr-gesättigtem Eisessig unter geringem Erwärmen gelöst und die Lösung 20 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Das Lösungsmittel haben wir anschließend im Vak. bei 40—50° entfernt und aus dem Rückstand, wie oben beschrieben, die Aminosäure mit Pyridin in Freiheit gesetzt. Ausb.: 0,43 g (50% d. Th.). Aus Äthanol-Wasser Schmp. 209—214° (Zers.). R_F -Wert: 0,46. Das Vorliegen einer Doppelbindung wurde durch Entfärben von $KMnO_4$ -Lösung und Bromwasser nachgewiesen.

$C_5H_8BrNO_2$. Ber. Br 41,20. Gef. Br 41,53.

N-Trifluoracetyl-propargylglycin (VI)

Eine Lösung von 0,5 g getrocknetem Propargylglycin in 5,0 g Trifluoressigsäure¹¹ wurde auf —10° gekühlt und unter Schütteln 1,0 g Trifluoressigsäureanhydrid zugegeben. Nach 30 Min. bei +10° wurde die Lösung im Vak. bei 30° eingedampft und der Rückstand aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Ausb.: 0,7 g (75% d. Th.), Schmp. 102—104°.

$C_7H_6F_3NO_3$. Ber. N 6,70. Gef. N 6,84.

N-Benzoyl-propargylglycin (VII)

Die Benzoylierung erfolgte in üblicher Weise unter *Schotten-Baumann*-Bedingungen mit 20% Überschuß an Benzoylchlorid. Das benzoylierte Produkt wurde nach dem Ansäuern in Äther aufgenommen und durch Auskochen mit Petroläther von anhaftender Benzoesäure befreit. Ausb.: 42% d. Th. Aus Äther-Petroläther Schmp. 125—129°.

$C_{12}H_{11}NO_3$. Ber. N 6,45. Gef. N 6,50.

Propargylglycin-äthylester

3,0 g Propargylglycin in 25 ml absol. Äthanol versetzten wir mit 1,0 ml konz. Schwefelsäure und erhitzen die Mischung 4 Stdn. am Wasserbad.

¹¹ Für die Überlassung von Trifluoressigsäure (als Na-Salz) sind wir Herrn Prof. Dr. F. Weygand, München, zu großem Dank verpflichtet.

Der Alkohol wurde im Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, unter Kühlung mit K_2CO_3 gesättigt und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand ließ sich im Kugelrohr bei 13 mm von 90–100° (Luftbadtemp.) destillieren. Farbloses Öl, 2,5 g (67% d. Th.).

Das Pikrat schmolz. aus Äthanol-Äther-Petroläther umkristallisiert, von 141–143°.

$C_{13}H_{14}N_4O_9$. Ber. N 15,13. Gef. N 15,29.

N-Cbzo-Propargylglycyl-propargylglycin-äthylester (IX)

Die Lösungen von 0,7 g (0,005 Mol) Propargylglycinäthylester, 1,2 g Cbzo-Propargylglycin (V) (0,005 Mol) und 1,25 g Dicyclohexylcarbodiimid (10% molarer Überschuß) in absol. THF wurden vereinigt, wobei sich nach kurzer Zeit der Dicyclohexylharnstoff auszuschcheiden begann. Nach 10 Stdn. bei Zimmertemp. wurde mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, nach einer weiteren Stde. der Harnstoff abfiltriert und das Filtrat im Vak. zur Trockene gedampft. Die Lösung des Rückstandes in Essigester wurde mit verd. HCl, Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt (1,65 g, d. s. 89% d. Th.) konnte aus Essigester-Petroläther umkristallisiert werden. Schmp.: 70–75°.

$C_{20}H_{22}N_2O_5$. Ber. N 7,56. Gef. N 7,78.

N-Trifluoracetyl-propargylglycyl-propargylglycin-äthylester (X)

Dieser Dipeptidester wurde analog dem Cbzo-Dipeptidester (IX) aus TFA-Propargylglycin (VI) und Propargylglycin-äthylester nach der Carbodiimidmethode in 70proz. Ausbeute erhalten. Aus Essigester-Petroläther Schmp. 92–95°.

$C_{14}H_{15}F_3N_2O_4$. Ber. N 8,40. Gef. N 8,65.

N-Benzoyl-propargylglycyl-propargylglycin-äthylester (XI)

Auch dieses Dipeptidderivat ließ sich nach der Carbodiimidmethode aus VII und Propargylglycinester in guten Ausbeuten erhalten, doch stößt die Reinigung — vermutlich wegen Nebenreaktionen an der Benzoylgruppe, wie z. B. Azlactonbildung (es trat starke Rotfärbung auf) — auf gewisse Schwierigkeiten. Es konnte jedoch durch Behandeln mit Äther-Petroläther ein Produkt gewonnen werden, das von 99–105° schmolz.

$C_{19}H_{20}N_2O_4$. Ber. N 8,23. Gef. N 8,63.

Propargylglycyl-propargylglycin (III, n = 2)

0,66 g (0,002 Mol) TFA-Dipeptidester (X) wurden in Alkohol gelöst, mit 4,8 ml n NaOH versetzt und über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach Abdampfen des Äthanol im Vak. wurde durch vorsichtiges Ansäuern mit n HCl (bis pH 6) 0,1 g des Dipeptides ausgefällt. Weitere 70 mg konnten nach Abdampfen der wäßr. Lösung und Befreien vom Kochsalz mit wenig Wasser isoliert werden. Gesamtausb.: 0,17 g (41% d. Th.). Das schwach hellbraun gefärbte Dipeptid ist amorph und zersetzt sich von 225–228°. R_F -Wert (Bedingungen S. 233) 0,36.

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 13,46. Gef. N 13,47.

Die *Hydrierung* des Dipeptides erfolgte unter Verwendung von Pd-Tierkohle (10proz.) in Äthanol als Lösungsmittel, dem einige ml n-HCl zugesetzt wurden. Nach 1 Stde. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Zur Hydrolyse wurde der Abdampfückstand der vom Katalysator befreiten Lösung 4 Stdn. mit konz. HCl gekocht und zeigte im Chromatogramm ausschließlich Norvalin

Propargylglycyl-propargylglycin-äthylester

0,52 g Dipeptid wurden in absol. Äthanol (20 ml) suspendiert und die Suspension unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesättigt, wobei bald Lösung eintrat. Nach 1 Stde. Stehen bei $+10^\circ$ wurde der Alkohol im Vak. bei tiefer Temp. entfernt, der Ester in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Schon nach kurzer Zeit schied sich aus der Ätherlösung das *Dioxopiperazin* XIII in schönen Nadeln ab. Aus Äthanol-Wasser umkristallisiert, schmolz es von $263-265^\circ$.

$C_{10}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 14,73. Gef. N 14,66.

XIII konnte auch aus Propargylglycin-äthylester durch mehrtägiges Aufbewahren einer wäßrigen Lösung bei Zimmertemp. erhalten werden.

Aus dem äther. Filtrat vom Dioxopiperazin konnten durch vorsichtiges Eindampfen bei Zimmertemp. 0,3 g (50% d. Th.) Dipeptidester als Öl erhalten werden, das ohne Reinigung sofort zum TFA-Tripeptidester umgesetzt wurde. Die Beilsteinprobe des Esters war negativ, das *Pikrat* schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäßr. Äthanol von $160-164^\circ$.

$C_{18}H_{19}N_5O_{10}$. Ber. N 15,05. Gef. N 14,98.

N-Trifluoracetyl-propargylglycyl-propargylglycyl-propargylglycin-äthylester (XII)

Aus dem oben beschriebenen Dipeptidester und TFA-Propargylglycin (VI) ließ sich der TFA-Tripeptidester, wie bei X beschrieben, nach der Carbo-diimidmethode in 70% Ausb. (an reinem Produkt) gewinnen. Aus THF-Petroläther Schmp. $148-152^\circ$.

$C_{19}H_{20}F_3N_3O_5$. Ber. N 9,83. Gef. N 9,74.

Propargylglycyl-propargylglycyl-propargylglycin (III, n = 3)

Die Abspaltung der Ester- und der TFA-Gruppe erfolgte, wie beim Dipeptid beschrieben, mit 2,2 Äqu. NaOH in Äthanol. Beim vorsichtigen Neutralisieren scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Na-Salzes das Tripeptid in einer Ausb. von 40% d. Th. ab. Es zersetzt sich von $224-227^\circ$ und ist papierchromatographisch einheitlich: R_F -Wert (Bedingungen S. 233) 0,43. Die Ninhydrinreaktion ist schwach.

$C_{15}H_{17}N_3O_4$. Ber. N_{NH_2} 4,62. Gef. N_{NH_2} 4,85⁵.

Oxydative Kupplung von N-Cbzo-dipeptid-äthylester (IX): Cyclo-bis-(Cbzo-dipeptid) (XIV)

0,5 g Cbzo-dipeptidester (IX), gelöst in 70 ml Äther-Pyridin (1:6) wurden während $2\frac{1}{2}$ Stdn. zu einer am Rückfluß kochenden Mischung aus 350 ml Äther-Pyridin (1:6), die 1,7 g wasserfreies Cu(II)-acetat enthielt, zugetropft. Dabei verfärbte sich die Lösung allmählich von Blau nach Grün. Nach dem

Abkühlen wurde sie langsam unter Rühren in 2,5 l 0,05 n HCl gegossen und die Mischung anschließend gut ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit verd. HCl und Wasser über Na_2SO_4 getrocknet und dann verdampft (zuletzt im Vak.). Der Rückstand (0,3 g Öl) wurde in üblicher Weise alkalisch verseift. Aus der dabei gebildeten Säure ließen sich durch mehrfaches Umfällen aus Äthanol-Äther-Petroläther 10 mg einer Substanz gewinnen, die von 142—148° schmolz, im Chromatogramm (Bedingungen S. 233) als Säure nur einen Fleck mit $R_F = 0,31$ zeigte (Cbzo-Propargylglycin: 0,67, Cbzo-Dipeptid: 0,41) und nach Hydrolyse kein Propargylglycin, sondern nur die dimere Aminosäure (IV) lieferte.

$(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5)_2$. Ber. Äqu.-Gew. 340, N 8,23. Gef. Äqu.-Gew. 360, N 8,70.

Spektralanalytische Untersuchungen an Wolframernzen, 2. Mitt.

Von

K. Rossmanith und Z. G. Hanna

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut
der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Januar 1960)

Es wurde das für Wolframit ausgearbeitete Verfahren in modifizierter Weise für die Bestimmung von Spurenelementen in Scheeliten angewendet. Es gelang, Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadium, Zinn, Wismut, Arsen, Chrom und Blei bis herab zu 0,001% zu bestimmen, der Nachweis von Antimon und Molybdän reichte nur bis 0,03%. Der mittlere Fehler betrug zwischen 3 und 9%.

Da die direkte spektralanalytische Bestimmung von Phosphor in Wolframmineralien unbefriedigend ist, wurde ein chemisches Anreicherungsverfahren ausgearbeitet, wobei der Phosphor schließlich quantitativ in eine Aluminiumoxydmatrix überführt und mit spezieller Technik auf Kohleelektroden aufgenommen wurde; die Nachweisempfindlichkeit betrug etwa 0,003% P_2O_5 im Ausgangsmaterial bei einem Anreicherungsverhältnis 1:20. Als Bezugselement bewährte sich Gallium sehr gut, welches Reproduzierbarkeiten von 5% und darunter liefert.

Spurenuntersuchung von Scheeliten

Nachdem in der vorhergehenden Arbeit¹ eine direkte spektralanalytische Methode zur Analyse von Wolframiten beschrieben worden war, sollten diese Untersuchungen nun auf Scheelitmineralien ausgedehnt werden. Da das Calcium als Hauptbestandteil nicht so linienreich ist wie Eisen, sind die auftretenden Spektren weniger kompliziert als bei Wolframiten; das Calcium bewirkt einen ruhigeren Bogenbrand und es erfolgt keine störende Carbidbildung auf der Elektrode.

¹ K. Rossmanith und Z. G. Hanna, Mh. Chem. **90**, 76 (1959).

Vorversuche und Eichmischungen

Bezüglich Apparatur und allgemeiner Durchführung sei auf¹ verwiesen. Versuche mit verschiedenen Elektrodenformen gaben für eine Bohrung von 3 mm Durchmesser und 1 mm Tiefe die besten Resultate; die Proben wurden bis zum Rand eingefüllt und waren nach 180 sec vollständig verdampft.

Reines CaWO_4 als Basis wurde aus CaCl_2 - und Na_2WO_4 -Lösung hergestellt; außer den in¹ verwendeten Zusatzelementen mischten wir Sb und Bi als (III)-Oxyde zu. Die wie bei Wolframit hergestellten Eichmischungen wiesen dieselben Gehalte auf wie dort; alle Proben wurden wie üblich vor der Aufnahme erhitzt. Bei den schon in Wolframit bestimmten Elementen bedienten wir uns der dort angegebenen Linien, für Sb benützten wir 2877.90 I und für Bi die Linie 2897.97 I. Ihre Eignung wurde später an Hand der Eichplatten geprüft.

Auswahl des inneren Standards

Zunächst versuchten wir, die Intensitäten der Nachweislinien auf die Linie W 3215.56 oder die Calciumlinie Ca 3179.33 zu beziehen, die hierfür geeignet erschienen. Tab. 1 zeigt den mittleren Fehler der Intensitätsquotienten aus 21 Proben in Prozent.

Tabelle 1

Bezugslinie	Co	Ni	Cu	V	Sn
W 3215,56	17	22	20	10	11
Ca 3179,33	20	20	23	10	12

Wir prüften sodann die Verwendbarkeit von Silber, das schon bei Wolframit befriedigende Ergebnisse gezeigt hatte. Studien über das Auftreten von Selbstabsorption bei der Linie Ag 3382,89 ergaben, daß ein Gehalt von 0,05% Ag noch zulässig ist. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit stellten wir eine Eichmischung her, die je 0,015% der Oxyde von Kobalt, Nickel, Kupfer, Zinn, Antimon, Wismut und Blei sowie 0,05% Silber in Form von Nitrat enthielt, und nahmen 10mal auf. Tab. 2 zeigt den mittleren proz. Fehler der einzelnen Elemente, bezogen auf Silber:

Tabelle 2

Co	Ni	Cu	Sn	Sb	Bi	Pb
6,1	7,8	3,1	5,6	7,5	7,0	4,9

Bei der Analyse von Scheeliten kann also schon ohne Zusatz von Ammonchlorid, der bei Wolframit zur Erzielung eines reproduzierbaren Abbrandes nötig war, zufriedenstellende Reproduzierbarkeit erreicht werden. Dadurch traten auch die Komplikationen nicht auf, die sich bei der Wolframitanalyse durch Reaktion des Silbernitrats mit dem Ammonchlorid ergaben hatten. Wir konnten durch genaue Versuche bestätigen, daß sich die zum Zumischen des Bezugselementes verwendete Silbernitrat-Basismischung weder bei längerem Aufbewahren noch beim Erhitzen verändert.

Ausführung der Analyse

Die Eichproben enthielten die 12 Elemente in 7 Konzentrationsstufen (vgl. Fn. 1) neben 0,05% Ag und waren durch Zusammenreiben von Eichproben mit dem doppelten Gehalt an Zusatzelementen mit der gleichen Menge einer AgNO_3 -Basismischung von 0,1% Ag hergestellt worden. Die Bedingungen, unter denen die Eichproben je dreimal aufgenommen wurden, entsprachen im wesentlichen den bei der Wolframitanalyse angewendeten: Gleichstromdauerbogen, 220 V, 35 Ohm (Bogenstromstärke etwa 6 A), Elektroden RW III extra, Bohrung der Anode 3 mm Durchmesser, 1 mm Tiefe, bis zum Rand mit Probe gefüllt, Belichtung 180 sec, Zwischenabbildung 4 mm, Spalt 0,01 mm, Zweistufenfilter, Quarzprisma, Wellenlängenbereich 3500 bis 2400 Å, Platte Perutz Gelb, Entwicklung und Auswertung wie bei Wolframit¹.

Die Abb. 1—6 zeigen einen Teil der erhaltenen Eichkurven nach Anbringung der Korrektur auf restliche Verunreinigungen, wo dies nötig

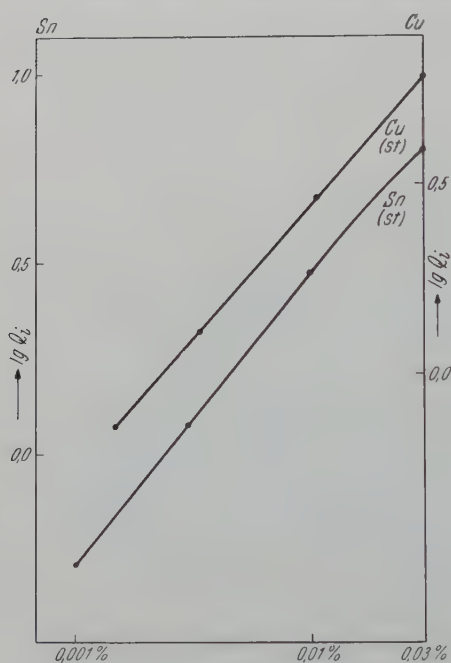


Abb. 1. Cu: 3273,96 Sn: 3175,01

war. Allgemein konnten wir feststellen, daß die Selbstabsorption in Scheelitproben schon bei kleineren Gehalten auftritt als in Wolframit. Es war daher bei den meisten Elementen nötig, für höhere Gehalte eine zweite, schwächere Linie zu verwenden. Außerdem ist in Scheeliten die Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit allgemein besser. Diese Erscheinung dürfte eine Folge des niedrigen Ionisationspotentials des Calciums sein, das die Konzentration der Atome gegenüber der der Ionen im Bogen erhöht und außerdem die Entladung stabilisiert. Tab. 3 enthält zusammenfassend die Nachweislinien und die mit diesen noch gemessenen Grenzpunkte (die nicht mit der Nachweisgrenze zusammenzufallen

brauchen), wobei *st* das normale und *s* das geschwächte Spektrum bedeuten, die mittleren Fehler aus allen Proben und eventuelle Korrekturen.

Vergleichsanalysen ergaben ebenso wie bei Wolframit für Kupfer und Molybdän befriedigende Übereinstimmung mit der naßchemischen Analyse, dagegen traten bei Zinn zum Teil bedeutende Differenzen auf, die wir jedoch den Unsicherheiten der chemischen Analyse dieses Elementes zuschreiben.

Tabelle 3

Linie	Grenzen in %		Fehler in %		Korrektur in %
	<i>st</i>	<i>s</i>	<i>st</i>	<i>s</i>	
Co 3453,50 I	0,001—0,03	0,01—0,1	3,2	5,8	—
3072,34 I	0,03—1	—	8,7	—	—
Ni 3414,76 I	0,001—0,03	0,01—0,1	8,7	8,4	—
3031,87 I	0,1—1	—	6,2	—	—
Cu 3273,96 I	0,001—0,03	0,003—0,03	35,0	4,5	0,0005*
2618,36 I	0,03—1	—	3,1	—	—
V 3185,39 I	0,001—0,3	—	6,3	—	0,01*
Sn 3175,01 I	0,001—0,03	—	3,9	—	—
2661,25 I	0,03—1	—	4,0	—	—
Bi 2897,97 I	0,01—0,03	—	4,2	—	—
2989,02 I	0,03—1	—	6,9	—	—
Sb 2877,90 I	0,03—1	—	5,8	—	—
As 2860,45 I	0,001—1	—	5,7	—	0,009**
Cr 2843,25 II	0,001—0,03	—	5,0	—	—
3015,19 I	0,03—1	—	7,5	—	—
Mo 2816,15 II	0,03—1	—	5,8	—	—
Pb 2614,17 I	0,001—0,03	—	4,0	—	—
2823,19 I	0,03—1	—	5,6	—	—

* Aus der Kohle.

** Koinzidenz mit nicht verzeichneter Ca-Linie; 0,001 zwar noch gemessen, aber wegen der Korrektur unsicher.

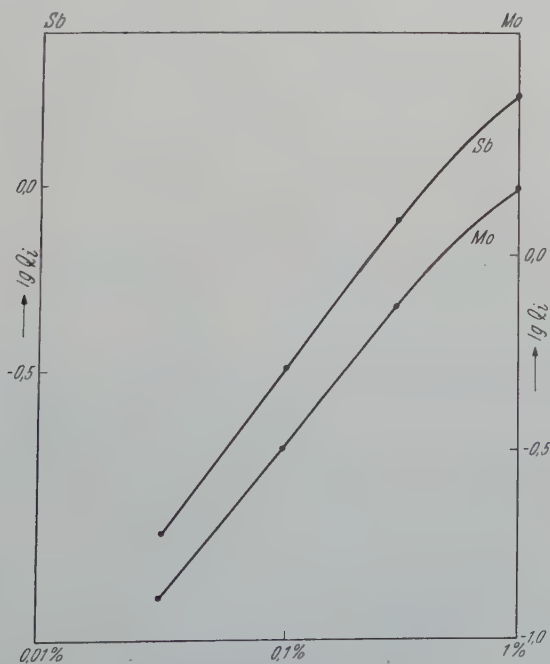


Abb. 2. Sb: 2877,90 Mo: 2816,15

Die spektralanalytische Bestimmung des Phosphors in Wolframmineralien nach vorhergehender chemischer Anreicherung

Bei der Spurenbestimmung in Wolframmineralien kommt dem Phosphorgehalt besondere Bedeutung zu, wenn das Erz zur Herstellung von Ferrowolfram verwendet werden soll. Wie schon früher festgestellt, war es uns aber weder in Scheelit noch in Wolframit gelungen, den Phosphorgehalt direkt spektralanalytisch befriedigend zu bestimmen. Mit den zur

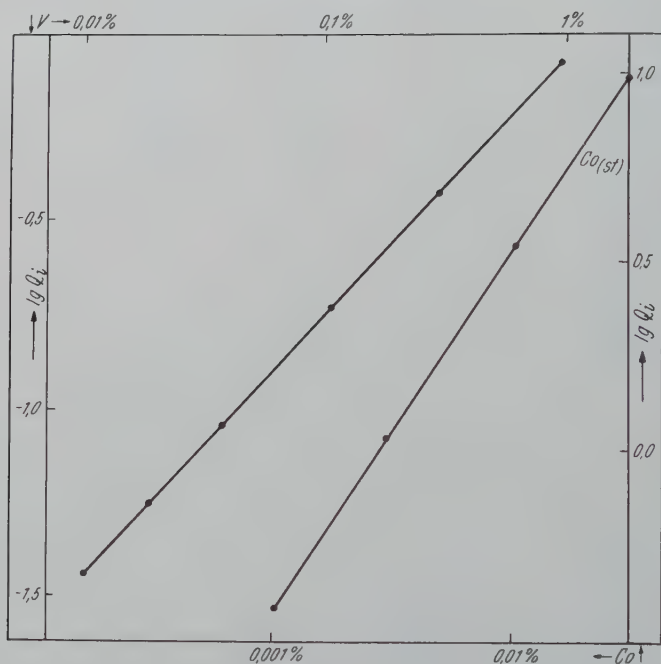


Abb. 3. V: 3185,39 Co: 3453,50

Verfügung stehenden apparativen Mitteln ist die Linie P 2535,65 relativ die empfindlichste, obwohl auch sie nicht viel weniger als 0,1% P_4O_5 anzeigt. Sie koinzidiert jedoch mit der Eisenlinie 2535,60, die schon in Gegenwart von Spuren Eisen eine Bestimmung unmöglich macht. Die nächstschwächere Linie P 2553,28 wird durch die starke Wolframlinie 2553,16 und die Eisenlinie 2553,18 stark gestört, da wir uns hier an der Grenze der Auflösung bewegen. In der vorhergehenden Arbeit¹ hatten wir gezeigt, daß die genannte Linie auch eine Koinzidenz zeigt, die wir allein dem Eisen zuschrieben. Genauere Untersuchungen zeigten, daß daran zu einem geringen Teil eine restliche Phosphorverunreinigung beteiligt war. Die Verwendung anderer Phosphorlinien erscheint aussichts-

los, da diese wesentlich schwächer sind und zum Teil ebenfalls koinzidieren.

Chemische Anreicherung

Auf Grund dieser Tatsachen erschien eine chemische Anreicherung vorteilhaft, bei welcher der zu bestimmende Stoff zunächst von den störenden Begleitelementen getrennt und sodann quantitativ in eine für die spektrographische Bestimmung günstige Matrix gebracht wird. Als Träger für Phosphor wählten wir Aluminiumhydroxyd; das daraus durch Ver-

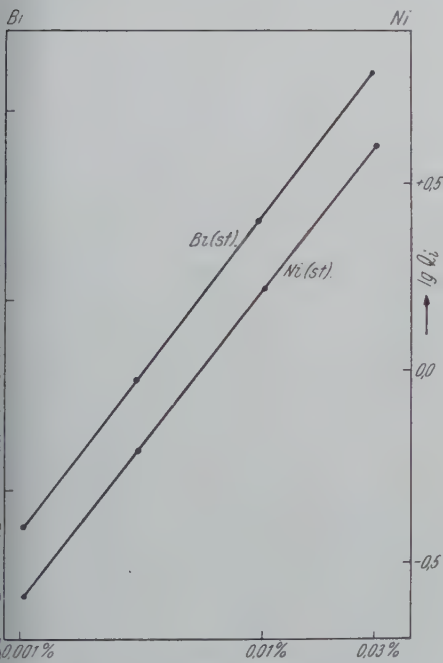


Abb. 4. Bi: 2897,97 Ni: 3414,76

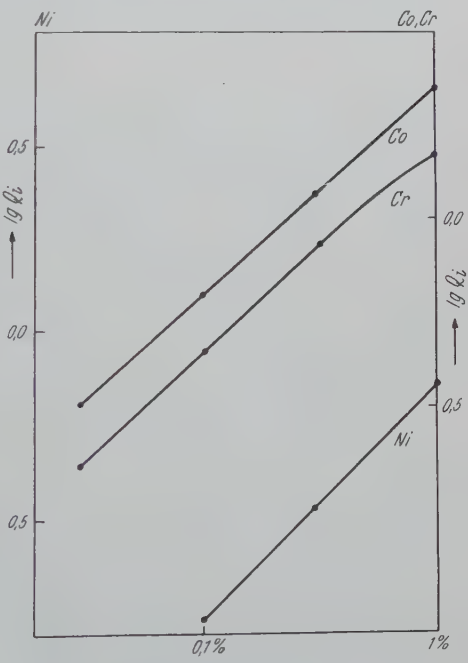


Abb. 5. Co: 3072,34 Cr: 3015,19 Ni: 3031,87

glühen erhaltene Oxyd erwies sich als eine geeignete Matrix, in der Phosphor zufriedenstellende Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit besitzt. Wir arbeiteten mit einem Anreicherungsverhältnis von 1:20, indem wir von 200 mg Probe ausgingen und den Phosphorgehalt in 10 mg Al_2O_3 anreicherten. Es zeigte sich, daß es bei direkter Ausfällung des Aluminiumhydroxyds aus den wolframathaltigen Aufschlußlösungen nicht gelingt, Eisen und Wolfram genügend zu entfernen, daher sollte der Phosphor zuerst durch Mitfällung mit einem Arsenatniederschlag von Eisen und Wolfram weitgehend getrennt und nach Entfernung des primären Trägers an Aluminiumhydroxyd gebunden werden. Hierfür bewährte sich nach verschiedenen Versuchen folgende Methode:

200 mg der Probe wurden in einem Nickeltiegel mit 4 g einer Mischung aus gleichen Teilen Na_2O_2 und Natriumkaliumcarbonat eine halbe Stunde lang bei möglichst niedriger Temp. geschmolzen; nach Auskochen des Tiegelinhalts in Wasser und Filtration wurde schwach angesäuert, das CO_2 verköcht, eine Arsenatlösung zugesetzt, die aus 100 mg As_2O_3 gelöst in verd. NaOH , durch nachfolgende Oxydation mit konz. HNO_3 hergestellt worden war, sodann mit der notwendigen Menge Magnesiamixtur bei neutraler Reaktion gefällt und die Fällung durch Zusatz von konz. NH_3 vervollständigt (ein Fünftel des Lösungsvolumens). Nach längerem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, in möglichst wenig HCl 1:1 gelöst und in einem Erlenmeyerkolben mit Gaseinleitungsrohr und Auslaß das As durch H_2S in langsamem Strome gefällt. In der nach dem Abfiltrieren des As_2S_3 verbleibenden Lösung, die den Phosphor quantitativ enthält, sind gewöhnlich beträchtliche Mengen Fe, deren Entfernung ratsam ist. Nach Beseitigung der Hauptmenge HCl durch Einengen und Verdünnen mit Wasser versetzten wir die schwach saure Lösung mit 0,1 g NH_4SCN und schüttelten dreimal mit wenig Äther aus. Nach Zusatz von NH_4Cl und einer Aluminiumlösung, deren Gehalt 10 mg Al_2O_3 entsprach, fällte man mit NH_3 bis zu einem pH von 7. Nach längerem Stehen wurde filtriert, der gewaschene Niederschlag in verd. HCl gelöst, nach Zusatz von NH_4Cl erneut mit NH_3 gefällt und der Niederschlag im Platintiegel verglüht.

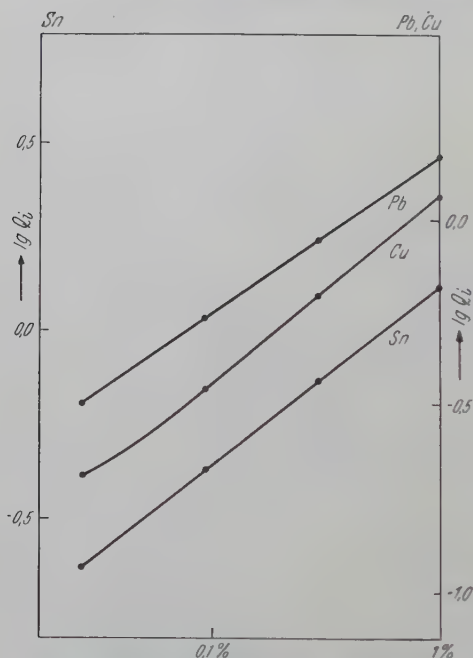


Abb. 6. Pb: 2823,19 Cu: 2618,36 Sn: 2661,25

Wir konnten finden, daß der Phosphor auf diese Weise quantitativ in die Aluminiumoxydmatrix gebracht werden kann, ohne daß Wolfram oder Eisen nennenswert mitgehen; mitgefallenes Magnesium wird durch das Umfällen entfernt. Nach Ausarbeitung dieser Methode erschien eine Arbeit von Hegedüs und Dvorszky², in der diese den Phosphor aus Wolframatlösungen ebenfalls mit Hilfe von Arsenat anreichern, den Träger aber mit Ameisensäure und HBr entfernen (die Phosphorbestimmung erfolgte dann spektrophotometrisch).

Allgemeine Durchführung der spektrochemischen Bestimmungen

Die durch Verglühen der Hydroxydniederschläge erhaltenen Oxydproben nahmen wir mit 35 Ohm (etwa 6 A Bogenstromstärke) auf Kohleelektroden

² A. J. Hegedüs und M. Dvorszky, Mikrochim. Acta [Wien] 1959, 202.

auf (RW III extra, Bohrung 3 mm Durchmesser und Tiefe). Um Heraus-schleudern der Probe zu verhindern, befestigten wir die Oxyde auf der Elek-trode durch eine Haftlösung, welche tropfenweise aufgetragen und auf einer elektrisch beheizten Aluminiumplatte eingetrocknet wurde. Die Haftlösung (nach Pfeilsticker) erhielten wir durch Mischen von 1 g Harnstoff, 1 g Glyko-koll und 5 g Glucose in einer Porzellanschale. Erhitzen am Wasserbad bis zu einem Gewichtsverlust von 1 g und Lösen in 10 ml Wasser. Wegen der mäßigen Empfindlichkeit der Phosphorlinie verwendeten wir Perutz Rot-platten, die ebenso entwickelt wurden wie früher. Da die Platteneichkurve besonders im Gebiet geringer Intensitäten sehr genau sein mußte, wurden zu ihrer Festlegung mehrere Eisenlinien des durch ein Siebenstufenfilter auf-genommenen Eisenspektrums zwischen 2550 und 2575 Å photometriert und die Werte zu einer Kurve vereinigt.

Auswahl des inneren Standards:

Eine genau gewogene Menge Magnesiumpyrophosphat wurde in HCl ge-löst, mit dem entsprechenden Volum dieser Lösung eine AlCl_3 -Lösung ver-setzt, wie oben mit NH_3 gefällt, der Niederschlag abfiltriert und verglüht. Das so hergestellte Al_2O_3 enthielt 0,6% P_2O_5 . Verdampfungsstudien ergaben, daß der Phosphor unter den obigen Bedingungen nach etwa 30 sec völlig verdampft ist, das Aluminium erst nach etwa 180 sec. Wir wählten daher eine Belichtungszeit von 120 sec. Die Probe wurde 7mal aufgenommen und der mittlere Fehler des Intensitätsquotienten P 2553,28 zu Al 2567,98 zu 15,5% bestimmt. Zur Kontrolle reicherten wir den Phosphor aus einer Na_2WO_4 -Lösung, welche mit 0,03% P_2O_5 in Form von Lösung versetzt wor-den war, in der beschriebenen Weise an und nahmen das erhaltene Al_2O_3 unter denselben Bedingungen auf. Zwar zeigte der Phosphor praktisch die gleiche Intensität wie in der direkt hergestellten Oxydprobe, dagegen war die Intensität des Aluminiums stark verändert; das Hauptelement ist daher als Standard nicht geeignet.

Bei Fahrspektrogrammen zeigten Beryllium und Gallium ein dem Phosphor ähnliches Flüchtigkeitsverhalten. Das einzuwägende Oxyd des erstgenannten Metalls erhielten wir durch Verglühen von $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ bei 1000°C ; es wurde durch vorsichtiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 1:1 in Lösung gebracht. Um das als Metall vorliegende Gallium in das Oxyd überzuführen, lösten wir in HNO_3 1:1, dampften langsam im Platintiegel zur Trockene und verglühten den Rückstand bei 900°C .

Tabelle 4

	P 2553,28	Al 2567,98	Be 2494,74	Be 2660,70	Ga 2500,71	Ga 2659,86
absolut	35%	21,5%	37,4%	34,5%	19,8%	15,7%
relativ	—	35,0%	25,4%	22,7%	10,0%	21,0%

Schließlich wurde eine AlCl_3 -Lösung hergestellt, die je ml 10 mg Al_2O_3 mit 0,5% BeO und 0,5% Ga_2O_3 enthielt. Mit Hilfe dieser Lösung rei-cherten wir aus der Natriumwolframatlösung mit 0,03% P_2O_5 den Phos-phor in üblicher Weise an und nahmen die erhaltenen Oxydproben (ins-gesamt 9) auf derselben Platte auf. Tab. 4 enthält den mittleren Fehler der angegebenen Linien allein, sowie den Fehler des P. bezogen auf diese Linien.

Aus der Tab. 4 ist die gute Eignung der Linie Ga 2500,71 ersichtlich. Das gegenüber Beryllium bessere Verhalten des Galliums zeigt sich auch gut im Streudiagramm nach *Holdt*³; die Punkte nehmen bei Beryllium als Standard eine wesentlich größere Fläche ein als bei Gallium.

Bei Verwendung von Gallium als Bezugselement, das ebenso wie der Phosphor in 30—40 sec verdampft, war eine Belichtungszeit von 120 sec nicht mehr notwendig, auch erschien die Verwendung tieferer Elektroden vorteilhaft, um die selektive Destillation zu erhöhen. Das Ergebnis zeigt Tab. 5, welche die gemittelten Intensitäten von P und Ga, den mittleren Intensitätsquotienten und dessen Reproduzierbarkeit enthält.

Tabelle 5

Elektrode	Zeit sec	P 2553,28	Ga 2500,71	Q_i	Fehler	Zahl der Proben
3/3	60	2,4	2,0	1,17	5,6%	7
3/3,5	60	3,5	2,2	1,60	8,7%	10

Wir arbeiteten stets mit den zuletzt genannten Bedingungen.

Durchführung der Bestimmung

Da sich gezeigt hatte, daß die nach der chemischen Anreicherung erhaltenen P-Intensitäten mit denen von direkt hergestellten Al_2O_3 -Standards gut übereinstimmen, wollten wir zunächst die mit solchen Oxydproben erhaltene Konzentrationseichkurve sowohl für die Analyse von Wolframiten, als auch für die von Scheeliten verwenden (Kurve I, Abb. 7); diese Eichlinie zeigte oberhalb von 1% P_2O_5 (im Oxyd) eine Krümmung nach oben, die sich aber bei Wiederholung der Platte mit neu hergestellten Standards als reell erwies. Zur Prüfung reicherten wir aus einer Natriumwolframatlösung mit 0,03% P_2O_5 den P in üblicher Weise an: Das Mittel aus zehn Bestimmungen lag gut auf Kurve I. Trotzdem zeigte sich, daß beim Aufschluß von synthetischen Wolframitproben gleichen Gehaltes zwar die P-Intensitäten, nicht aber die des Ga mit den oben erhaltenen übereinstimmen, so daß die Q_i nicht denen von Kurve I entsprachen. Man muß also das Verfahren mit Proben eichen, die vorher aufgeschlossen wurden.

Herstellung der Eichproben: Zur Beimischung des P hatten wir bisher stets $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ verwendet; um zu prüfen, ob nicht ortho-Phosphat andere Werte liefert, stellten wir nach der analytischen Vorschrift $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ her, das bei 110° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurde, und bestimmten den Faktor auf P_2O_5 durch Verglühen einer Probe zum Pyrophosphat. Aus den erhaltenen Intensitäten des P ergab sich jedoch die Gleichwertigkeit beider Verbindungen. Durch Verreiben von synth. Wolframit mit der entsprechenden Menge des getrockneten MgNH_4PO_4 und Verdünnen stellten wir Eichproben mit 0,05, 0,015 und 0,005% P_2O_5 her. Je 200 mg davon wurden aufgeschlossen, der Anreicherung unterworfen und die Oxydproben mit Haftlösung fixiert. Um hernach auf restliche Verunreinigungen besser korrigieren zu können, behandelten wir auch die reine Basis in derselben Weise.

Aufnahmebedingungen: Elektroden RW III extra, Anoden Bohrung 3 mm Durchmesser, 3,5 mm tief, Gleichstromdauerbogen 220 V. 35 Ohm (Bogen-

³ G. Holdt, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 286.

stromstärke etwa 6 A). Zwischenabb. 4 mm, Quarzprisma 3500–2400 Å, Spalt 0,01 mm, Belichtung 60 sec, Platte Perutz Rot, Verarbeitung wie üblich.

Die Eichproben und die reine Basis wurden je viermal aufgeschlossen und aufgenommen und aus den Intensitäten von P 2553,28 und Ga 2500,71 eine Konzentrationseichkurve aufgestellt (Kurve II): eine Korrektur auf restliche Verunreinigungen in der Höhe von 0,005% P_2O_5 im Ausgangsmaterial mußte angebracht werden. In gleicher Weise gingen wir bei

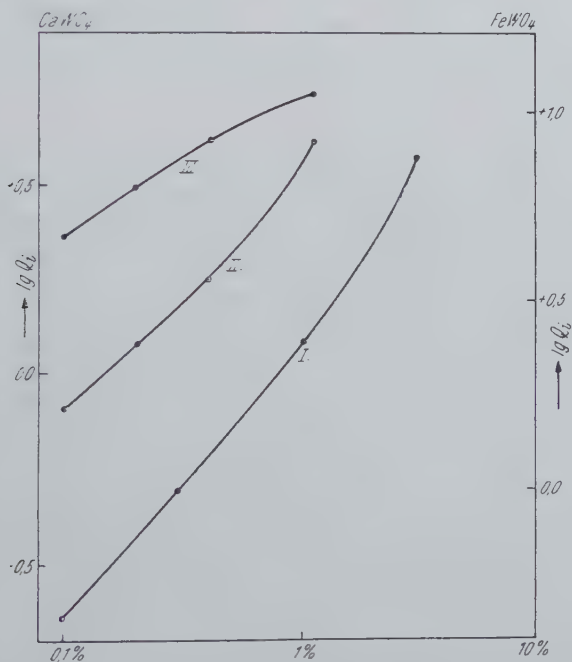


Abb. 7. Kurve I: P_2O_5 in Al_2O_3 synth.
 Kurve II: P_2O_5 in Wolframit
 Kurve III: P_2O_5 in Scheelit

Scheelit vor (Kurve III), die Korrektur war hier ebenso hoch wie bei Wolframit. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 kurz zusammengestellt (die Zahlen sind Mittelwerte aus allen Proben):

Tabelle 6				
	I Ga 2500,71	Fehler von Q_i	I Al	mg
Na_2WO_4 (I).....	2,45	6,0%	6,3	10
Wolframit (II)	1,35	6,6%	2,9	12,5
Scheelit (III).....	1,13	2,7%	2,2	13,0

Hieraus geht hervor, weshalb die Kurven I und II parallel verschoben sind: da die P-Intensität praktisch gleich blieb, war es die veränderte Intensität des Galliums, welche die Verschiebung bewirkte. Da die

Intensitätsverminderung des Galliums mit einer ebensolchen des Aluminiums verknüpft ist, vermuten wir, daß die durch den Aufschluß eingeschleppten Alkalispuren die Struktur des schließlich gebildeten Al_2O_3 so veränderten, daß die Flüchtigkeit des Aluminiums und die des mit ihm isomorphen Galliums vermindert wird. Die Kurve für Scheelit (III) zeigt eine geringere Neigung als die für Wolframit; Selbstabsorption tritt früh auf, daher ist der obere Teil der Kurve wenig sicher. Bei Scheelit ist die Reproduzierbarkeit besser als bei Wolframit, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Erfahrungen bei der direkten Spektralanalyse dieser Minerale. Unter den gewählten Anreicherungsverhältnissen sind noch etwa 0,003% P_2O_5 erfaßbar.

Beleganalysen

Da natürliche Mineralien mit chemisch genau bestimmten Phosphor nicht erhältlich waren, wendeten wir zur Prüfung der Methode das Zuzugmischverfahren an. Je einem natürlichen Wolframit und Scheelit wurden mit Hilfe der entsprechenden Menge MgNH_4PO_4 0,01 und 0,03% P_2O_5 zugemischt und die so erhaltenen vier Proben zusammen mit den beiden ursprünglichen Mineralien je zweimal aufgeschlossen, der Anreicherung unterworfen und das erhaltene Al_2O_3 in der beschriebenen Weise aufgenommen (Tab. 7).

Tabelle 7

Probe %	P_2O_5 gefunden	Zusatz gefunden	Zusatz berechnet
Wolframit natur.....	0,013	—	—
Wolframit + 0,01% P_2O_5	0,024	0,011	0,01
Wolframit + 0,03% P_2O_5	0,043	0,030	0,03
Scheelit natur.....	0,008	—	—
Scheelit + 0,01% P_2O_5	0,019	0,011	0,01
Scheelit + 0,03% P_2O_5	(0,041)	(0,033)	0,03

Die Übereinstimmung ist also befriedigend, doch konnte der richtige Wert für die letzte Zeile nur erhalten werden, wenn man die Eichkurve geradlinig extrapolierte. Der mittlere Fehler der Intensitätsquotienten betrug bei Wolframit 2,6 und bei Scheelit 2,3%. Versuche zeigten, daß die ausgearbeitete Phosphorbestimmung auch für Ferrowolfram anwendbar ist, doch wäre hierfür die Aufstellung einer eigenen Eichkurve angebracht.

Herrn Prof. Dr. A. Brukl danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine zahlreichen Ratschläge.

Zur Bildungsweise und Morphologie der schwerlöslichen Calciumphosphate

Von

E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krismer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

Als schwerlösliches Calciumphosphat tritt im annähernd neutralen wäßrigen System nicht nur Hydroxylapatit (HA), sondern auch $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf, welches in der Literatur schon mehrfach als „Oktocalciumphosphat“ (OCP) beschrieben wurde, über dessen Existenz und Eigenschaften jedoch keine Klarheit herrscht. Es zeigt ein apatitähnliches *Debye*-Diagramm, in welchem charakteristische Linienkombinationen auftreten, die seine Unterscheidung von HA gut ermöglichen. Auf diese Weise ergibt sich, daß das erste Fällungsprodukt von Calcium- und Phosphat-Ionen im wesentlichen OCP ist, wenn nicht hohe pH-Werte oder erhöhte Temperatur die HA-Bildung begünstigen.

Morphologisch unterscheidet sich OCP, welches auch rein kristallin dargestellt werden kann, durch Bildung blättchenartiger Formen vom HA, der bevorzugt Prismen oder Nadeln bildet. Auch Leitfähigkeits- und pH-Titrationen sprechen eindeutig für die Existenz von OCP. Seine Kenntnis trägt wesentlich zur Klärung der Zusammensetzung gewöhnlicher Calciumphosphatfällungen in bezug auf das Ca/P-Verhältnis und den Wassergehalt bei. Es ist ferner von Bedeutung für die Wahl einer Modellstruktur der Mineralsubstanz der Knochen.

Trotz der großen biologischen Bedeutung der Calciumphosphate sind grundlegende Fragen ihrer Bildung und Form noch nicht ausreichend geklärt. Der röntgenographische Nachweis der Apatitstruktur der Mineralsubstanz der Knochen¹ und Zähne² erfolgte einige Jahre vor der Fest-

¹ W. F. de Jong, Rec. trav. chim. Pays-Bas **45**, 445 (1926).

² R. Gross, Festschr. Zahnärztl. Inst. Greifswald 1926, 59.

stellung, daß auch die durch Fällung im wäßrigen System erhaltenen, amorph erscheinenden schwerlöslichen Calciumphosphate diese Struktur zeigen³ und daher der Idealformel $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ entsprechen sollten. Sie weisen aber meist eher die Zusammensetzung des Tricalciumphosphates $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ auf. Diese Verbindung ist in reinem Zustand, mit eigener vom Apatit gänzlich verschiedener Röntgenstruktur, auf trockenem Weg bei höheren Temperaturen zu erhalten, durch Fällung in wäßriger Lösung aber nur in Gegenwart gewisser Fremdionen, insbesondere des Magnesiumions⁴. Sie bilden Keime, an welchen sich das $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ abscheidet; so ist seine Bildung im Zahnstein zu erklären⁵. Im wäßrigen, auch im biologischen System ist aber außer diesen Verbindungen die Entstehung noch eines weiteren schwerlöslichen Calciumphosphates, nämlich des bisher zu wenig untersuchten „Oktophosphates“ $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ zu berücksichtigen. Über dieses wird hier ausführlicher berichtet.

In enger Verbindung mit der Existenz mehrerer schwerlöslicher Calciumphosphate steht die Frage nach der Form der Primärteilchen der biologischen Mineralsubstanz, speziell der Knochen, von welcher zwar die Größe zwischen 50 und 500 Å festliegt, aber die Gestalt keineswegs sichergestellt ist⁶. Die Präparierung aus dem Gewebe ohne Veränderung der äußeren Form ist schwierig, die angewandten Methoden sind z. T. anfechtbar und die elektronenoptischen Bilder lassen verschiedene Deutung zu. Im folgenden soll daher auch die Frage behandelt werden, welche Teilchenformen auf Grund der Erfahrungen an synthetischen Produkten wahrscheinlich sind und deshalb auch bei Modellvorstellungen über Struktur und Calcification zu berücksichtigen wären.

Die mineralischen Vorkommen des Apatites $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ sind in der Regel hexagonale Säulen, seltener in der Richtung der *c*-Achse zu dicken Tafeln verkürzt. Solch ausgeprägter Habitus wird aber bei einfacher Ausfällung nicht erreicht, nur unter Einhaltung extremer Bedingungen, Reaktionsweise oder Temperatur betreffend, können morphologisch charakterisierte Apatitkristalle hergestellt werden. Reinster Hydroxylapatit aus Lösung, frei von anderen Ionen, in Form länglicher Einzelkristalle, der Größe von 2 µ, später bis 10 µ, wurde von uns⁷ durch oft wiederholtes Auskochen amorpher Fällungsprodukte mit reinem Wasser erhalten. Wir vermuteten damals, daß die Nadeln verschiedene Breite und Dicke aufweisen. Inzwischen konnten wir jedoch durch beschattete elektronenoptische Aufnahmen eindeutig feststellen, daß die beiden

³ A. Schleede, W. Schmidt, H. Kindt, Z. Elektrochem. **38**, 633 (1932); G. Trömel, H. Möller, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 227 (1932).

⁴ O. R. Trautz, J. Dent. Res. **33**, 687 (1954), vgl. ferner E. Hayek und H. Newesely, Mh. Chem. **89**, 88 (1958).

⁵ A. T. Jensen und S. L. Rowles, Nature [London] **179**, 912 (1957).

⁶ Übersicht bei D. Carlström, Acta Radiol., Suppl. 121 (1955).

⁷ E. Hayek, F. Müllner und K. Koller, Mh. Chem. **82**, 959 (1951).

Dimensionen gleich sind und es sich um hexagonale Prismen handelt, welche z. T. pyramidenförmig enden (Abb. 1. Au-Pd-Beschattung, $\alpha - 31^\circ$).

Das gleiche Bild zeigen die mikroskopischen, bis 2 mm langen Hydroxylapatitkristalle, die auf hydrothermale Weg hergestellt wurden⁸, und zwar sowohl in stark alkalischem Medium, als durch Hydrolyse von CaHPO_4 bei einem resultierenden pH-Wert herab bis 4,6, gemessen bei 20° (Abb. 2).

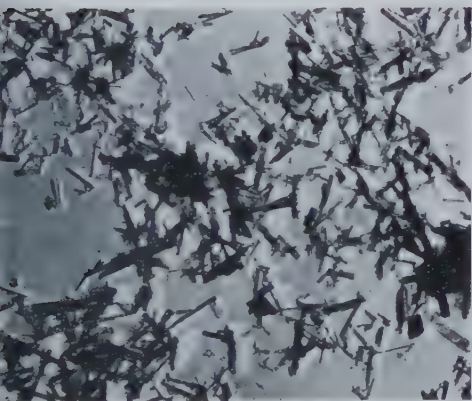


Abb. 1. Hydroxylapatit, Auskochprodukt 8700:1



Abb. 2. Hydroxylapatit, hydrothermal 12:1

Ein kleiner Na-Gehalt ($0,5\%$) der in Gegenwart von NaOH erhaltenen Kristalle kann, entsprechend dem Ersatz von Ca^{2+} durch Na^+ , Leerstellen der OH-Plätze zur Folge haben. Auch die von Rathje⁹ hergestellten, kristallinen, drusenförmig verwachsenen Hydroxylapatitpräparate lassen nadelförmigen Charakter erkennen.

Wir haben ferner eine Methode zur Fällung von reinem Hydroxylapatit angegeben¹⁰, welche auf dem Vermengen stark ammoniakalischer Lösungen von Calciumnitrat und von Ammonphosphat beruht, wodurch eine Mitfällung von HPO_4^{2-} vermieden wird. Das feinteilige Produkt, welches durch Erhitzen auf 250° rein von Ammonnitrat erhalten wird, zeigt sich im elektronenoptischen Bild ebenfalls in prismatischer Form mit Pyramidenenden, wenn auch nur in der Größenordnung von etwa $50\text{ }\mu$ Länge und $10\text{ }\mu$ Dicke.

Es weisen somit alle auf verschiedene Weise erhaltenen Hydroxylapatitkristalle prismatischen Charakter auf, sie sind nur unter beson-

⁸ E. Hayek, J. Lechleitner und W. Böhler, Angew. Chem. **67**, 326 (1955); Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 241 (1958).

⁹ W. Rathje, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 342 (1941).

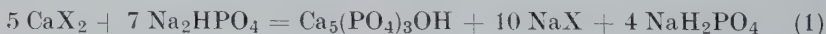
¹⁰ E. Hayek und W. Stadlmann, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

deren Bedingungen deutlich kristallin zu erhalten. Es blieb genauer zu prüfen, welche Calciumphosphate unter milden Bedingungen einer Fällung bei normaler oder wenig erhöhter Temperatur sich bilden und welche Ausbildungsformen sich so zeigen, auch um Anhaltspunkte für die biologischen Formen zu bekommen.

I. pH-Messungen zur Verfolgung der Calcium-phosphat-Fällung

Vor einiger Zeit haben *Watson* und *Robinson*¹¹ über solche Messungen und die Bildung von Hydroxylapatitkristallen, in der Größenordnung von $1\ \mu$ in Form länglicher, sechseckiger Tafeln, durch einfache Fällung von Calciumsalz mit Natriumphosphat bei 20° berichtet. Sie benützen diese Formen als Modell für das Knochenphosphat, und diese Anschauung wurde auch von anderen Autoren^{12,13} übernommen. *Carlström*⁶ hat dies bereits kritisiert, es schienen jedoch weitere Untersuchungen der offensichtlich komplizierten Verhältnisse erwünscht.

Einige an sich selbstverständliche, aber zu wenig beachtete Überlegungen seien vorausgeschickt. Bei der Fällung von Ca^{2+} mit Phosphat oder umgekehrt ist zunächst der pH-Wert der vorgelegten Lösung für die Zusammensetzung des ersten Fällungsproduktes entscheidend. Wesentlich ist aber ferner, daß durch die Fällung selbst der pH-Wert der Lösung stark beeinflußt wird, und zwar stets nach der sauren Seite, sobald mit primärem oder sekundärem Phosphat eine Fällung, welche PO_4^{3-} -Ionen oder OH^- -Ionen enthält, sich bildet, z. B. nach



Deshalb wird tatsächlich nur ein Teil der Fällung nach dieser Gleichung verlaufen, denn es kann sich z. B. je nach Konzentrationsverhältnissen an die teilweise Fällung des Ca^{2+} als Apatit die als CaHPO_4 anschließen. Jedenfalls wird die Lösung im Reaktionsverlauf zunehmend saurer und dementsprechend ändert sich der Charakter der in ihr vorhandenen und dann eine Fällung bildenden Phosphationen.

Wir wiederholten zunächst die Versuche von *Watson* und *Robinson* bei 20° und arbeiteten auch bei 25° und 37° . Es wurden Calcium- und Phosphatlösungen im Thermostaten vermengt und die pH-Änderungen nach dem völligen Vermischen mit einer Glaselektrode verfolgt. Die Ansätze wurden wie bei *Watson* und *Robinson* nach dem Atomverhältnis Ca/P im ganzen System variiert.

¹¹ *M. L. Watson* und *R. A. Robinson*, Amer. J. Anatomy **93**, 25 (1953).

¹² *W. F. Neuman* und *M. W. Neuman*, Chem. Rev. **53**, 1 (1953).

¹³ *H. Becher*, *K. Hoegen* und *G. Pfefferkorn*, Acta Anatom. [Basel] **20**, 105 (1954).

Hierbei ist wie oben zu berücksichtigen, daß entsprechend Gleichung (1) nur ein Teil des Phosphates in das Fällungsprodukt geht, also z. B. ein Verhältnis $\text{Ca/P} = 1,67$ im Gesamtsystem, welches dem isolierten Hydroxylapatit entspricht, einen Phosphatmangel hinsichtlich dieser Fällung bedeutet und nur ein Phosphatüberschuß vollständige Fällung ermöglicht.

Unsere Versuchsbedingungen waren:

Fällungsreihe 1, Atomverhältnis $\text{Ca/P} = 1,57:1$

80 ml 0,013 m Na_2HPO_4 -Lösung ($\text{pH} = 8,8$),

dazu 10 ml 0,163 m CaCl_2 -Lösung

Ansatz 1a: 20° , 1b: 25° , 1c: 37°

Fällungsreihe 2, Atomverhältnis $\text{Ca/P} = 18,0:1$

80 ml 0,072 m CaCl_2 ($\text{pH} = 6,5$),

dazu 10 ml 0,032 m Na_2HPO_4

Ansätze: 2a, 2b, 2c bei 20° , 25° bzw. 37°

Fällungsreihe 3, Atomverhältnis $\text{Ca/P} = 1,045$

120 ml 0,013 Na_2HPO_4 ($\text{pH} = 8,8$),

dazu 10 ml 0,163 m CaCl_2

Ansätze: 3a, 3b, 3c bei 20° , 25° bzw. 37°

Die Ergebnisse bei 20° bzw. 37° zeigen die Kurven Abb. 3 und Abb. 4, die Werte bei 25° liegen dazwischen. Die bei 20° erhaltenen Werte stim-

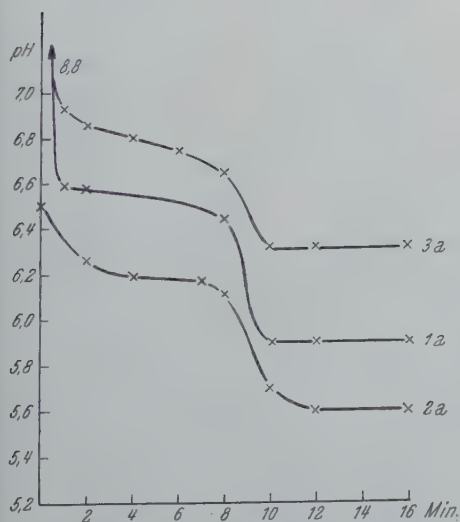


Abb. 3. pH-Änderung nach Fällung von Calciumphosphaten bei 20°

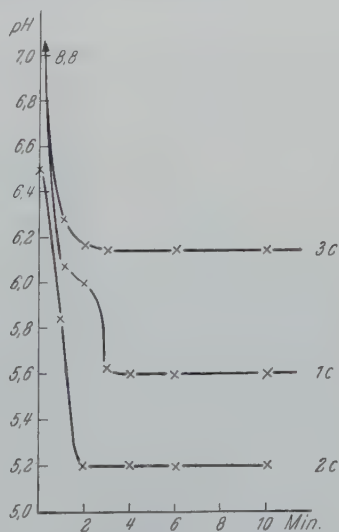


Abb. 4. pH-Änderung nach Fällung von Calciumphosphaten bei 37°

men annähernd mit denen von *Watson* und *Robinson* überein. Sie zeigen ebenso Konstanz des pH-Wertes, etwa 8 Min. nach Vermischen der

Lösungen. Bei 37° wird der Endwert aber schon nach 2—4 Min. erreicht, zudem bleibt die bei 20° deutliche Zwischenstufe des pH-Abfalles bei 37° aus.

Der rasche Abfall zu Beginn jeder Kurve erklärt sich aus Gleichung (1) oder einer anderen Fällung unter Bindung von PO_4^{3-} -Ionen. Dieser Abfall wird durch höheres Ca/P-Verhältnis begünstigt, wie sich aus der tiefsten Lage der Kurven 2a und 2c ergibt. Die bei 20° auftretende Zwischenstufe kann mit der Bildung von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gegenüber CaHPO_4 bei 37° zusammenhängen, denn es ist röntgenographisch in den Fällungen bei 20° das Dihydrat, in denen bei 37° das wasserfreie Salz nachzuweisen. Der apatitartige Anteil nimmt mit steigender Temperatur und höherem Ca/P-Verhältnis zu, er ist also in Versuch 2c am stärksten. Über die Struktur dieses Fällungsproduktes vgl. Abschnitt III ff.

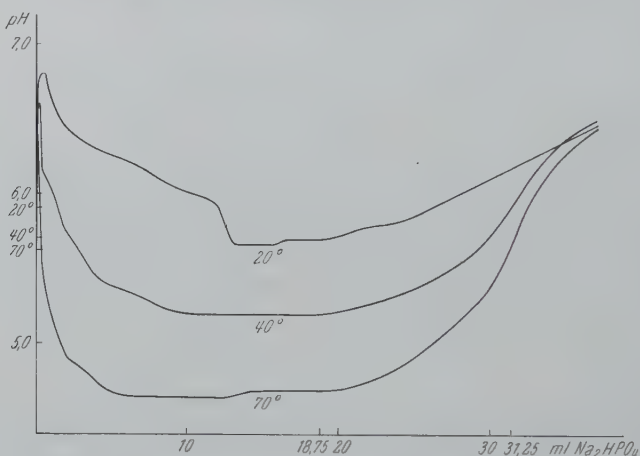


Abb. 5. pH-Änderung während Fällung von Ca^{2+} mit Na_2HPO_4

In einer Fällungsreihe 4 wurde nicht die pH-Änderung nach völliger Vermischung, sondern während tropfenweiser Zufügung der Phosphatlösung zu einer $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei 20° , 40° und 70° gemessen. Vorgelegt wurden 250 ml 0,05 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, dazu 0,5 m Na_2HPO_4 zugetropft, zuerst je 0,1 ml, dann je 1,0 ml, und der pH-Wert je nach einer Minute gemessen. Die Ergebnisse zeigen die Kurven (Abb. 5) bei 20° , 40° , 70° , sie weisen auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hin.

Der kurze steile pH-Anstieg zu Beginn beruht auf der Neutralisation der schwach sauer reagierenden Ca-Lösung durch die HPO_4^{2-} -Ionen. Die mit zunehmendem pH-Wert erhöhte Konzentration von PO_4^{3-} -Ionen führt zur Ausfällung einer apatitartigen Phase. Diese Fällung bzw. der dadurch bewirkte pH-Abfall findet jedoch stark verzögert statt, er erfolgt erst nach Zugabe von 0,2 bis 0,5 ml Na_2HPO_4 -Lösung; offensicht-

lich ist die Bildung entsprechender Kristallisationskeime schwierig. Auf den pH-Abfall folgt bei allen Temperaturen ein horizontales Stück verschiedener Länge. Bei 70° wird es am raschesten erreicht, weil die Hydrolysenreaktion nach



am weitesten nach rechts verschoben ist und rasch zum gepufferten Endwert, hier $\text{pH} = 5,65$, kommt. Ein pH-Anstieg erfolgt dann bei allen Temperaturen gleichzeitig nach ca. 19 ml Phosphatzusatz, entsprechend einem Ca/P-Verhältnis im gesamten System von 4/3 (genau bei 18,75 ml). Das immer steiler werdende Ansteigen der pH-Kurve geht bis zu einem Wendepunkt bei $\text{Ca/P} = 4:5$ (theoret. bei 31,25 ml).

Die Erreichung der ausgezeichneten Punkte bei diesen Äquivalenzverhältnissen kann durch Reaktionsgleichungen, nach denen sich $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ bildet, nicht erklärt werden, wohl aber durch ein Fällungsprodukt $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$. Dem Ca/P-Verhältnis 4/3 entspricht folgende Umsatzgleichung:



Dem Verhältnis $\text{Ca/P} = 4/5$ entspricht



Die nach Gleichung (3) formal entstehende starke Säure wird durch Phosphat jeweils abgepuffert, so daß sich höhere pH-Werte ergeben, im wesentlichen durch H_2PO_4^- bestimmt. Sobald die Bildung saurer Ionen durch Gleichung (4) aufhört, verflacht sich die pH-Kurve (bei 31,25 ml), weil sie dem Puffergebiet der gleich großen Konzentration der Dihydrogen- und Hydrogenphosphationen zustrebt.

Über die Existenz der Verbindung $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ vgl. Abschnitt III ff.

II. Leitfähigkeitstitrationen

Eine wertvolle Ergänzung erfahren die pH-Titrationsversuche durch Verfolgung der Leitfähigkeit der Systeme während der Fällung. Hierzu wurde die Fällungslösung in Anteilen von je 1 ml nach jeweils 1 Min. der Vorlage zugesetzt und die Leitfähigkeit für einen hochfrequenten Wechselstrom gemessen. Eine Änderung der Fällungstemperatur (20°, 37°) bleibt auf die Kurvenform ohne Einfluß, die Kurven werden nur parallel verschoben (Abb. 6).

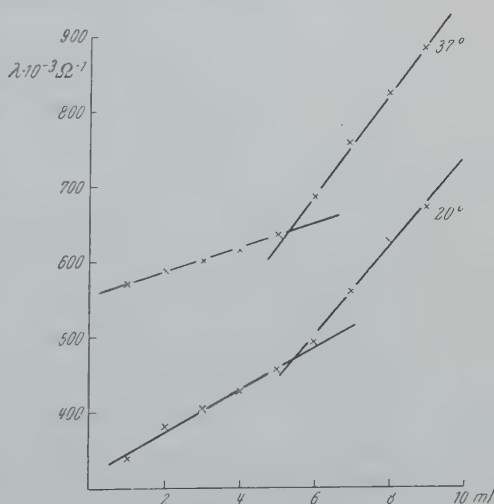


Abb. 6. Leitfähigkeitstiteration von Na_2HPO_4 mit CaCl_2

Bei Konzentrationsverhältnissen wie in Fällungsreihe 1 (CaCl_2 zu Na_2HPO_4 zugesetzt) ergeben sich Knickpunkte bei 5,40 ml (1a, 20°) bzw. 5,30 ml (1b, 37°). Da das Ca/P-Verhältnis im gesamten System bei Verwendung von 10 ml Ca^{2+} -Lösung 1,57 ist, wäre bei Ausfällung von CaHPO_4 mit $\text{Ca/P} = 1:1$ ein Knick bei $10/1,57 = 6,37$ ml zu erwarten (Ansteigen der Leitfähigkeit, sobald keine Fällung mehr stattfindet), bei Bildung von Hydroxylapatit nach Gl. (1) bei $6,37 \cdot 5/7 = 4,55$ ml.

Aus den dazwischen liegenden Meßwerten ist zu entnehmen, daß die Fällung weder reines CaHPO_4 noch reiner Hydroxylapatit ist. Die Ergebnisse dieser Leitfähigkeitstitrations machten daher ebenso wie die der vorhergehenden Titrations die Überprüfung der Existenz der zwischen Hydroxylapatit und Calciumhydrogenphosphat liegenden Verbindung $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ notwendig.

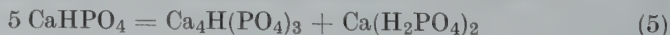
III. Herstellung und Eigenschaften von Tetracalciumhydrogentrisphosphat („Oktophosphat“ = OCP)

Ein Calciumphosphat mit einem Ca/P-Atomverhältnis 4/3 wurde erstmalig von *Berzelius* als „Oktocalciumphosphat“ bezeichnet¹⁴. Auch *Warington*¹⁵ erhielt durch langsame Fällung von Na_2HPO_4 mit CaCl_2 ein Produkt dieser Zusammensetzung. *Arnold*¹⁶ bekam Hinweise für seine Existenz durch Röntgenaufnahmen. *Kurmies*¹⁷ fand beim Versuch, reinstes CaHPO_4 durch Fällung herzustellen, ein Nebenprodukt basischerer Zusammensetzung, wenn er in großer Verdünnung arbeitete; es trat dann teilweise Hydrolyse des CaHPO_4 ein. Das Präparat wurde auf Elektronenmikrographien als dünne Blättchen erkannt, die von *Kurmies* publizierten Apatitdiagramme sind aber alle dem Hydroxylapatit zuzuordnen. *Kurmies* bezweifelt die Möglichkeit einer Reindarstellung des „Oktophosphates“, zumal auch andere Versuche in dieser Richtung (*Buch*¹⁸) negativ ausgefallen waren.

*N. Bjerrum*¹⁹ erhielt 1935 (erst 1958 publiziert) durch Hydrolyse von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 37° in schwach salzsaurer Lösung Sphärolite der analytischen Zusammensetzung $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, später in $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Lösung ein Trihydrat. In letzter Zeit stellten *Brown* und Mitarbeiter²⁰ das selbe kristalline Salz mit 2,88 Molen Wasser durch Hydrolyse von sec. Calciumphosphat in 0,1 m Natriumacetatlösung bei 40° her.

Die fragliche Verbindung bildet sich demnach im neutralen und schwach sauren Bereich. Die obigen Versuche in Pufferlösungen sollten ein bestimmtes pH-Bereich sicherstellen, wobei der Nachteil einer Verunreinigung des Präparates durch den Pufferzusatz in Kauf genommen wurde.

Eine solche Pufferung ist jedoch nicht nötig, da sich durch Hydrolyse sofort ein $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Puffersystem einstellt, z. B. nach



¹⁴ J. J. *Berzelius*, Ann. Chem. Pharm. **53**, 286 (1845).

¹⁵ R. *Warington*, J. Chem. Soc. [London] [2] **4** (= **19**), 296 (1866).

¹⁶ R. W. *Arnold*, Trans. Faraday Soc. **46**, 1061 (1950).

¹⁷ B. *Kurmies*, Die Phosphorsäure **13**, 57 (1953).

¹⁸ K. *Buch*, Z. Anorg. Chem. **52**, 325 (1907).

¹⁹ N. *Bjerrum*, Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. **31** (1958), Nr. 7.

²⁰ W. E. *Brown*, J. R. *Lehr*, J. P. *Smith* und A. W. *Frazier*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5318 (1957).

Die zum basischeren Hydroxylapatit führende Hydrolyse beginnt bei über 50° und verläuft rasch erst über 75° . Deshalb unternahmen wir die Hydrolyseversuche mit reinem Wasser bei 40° . 1 g gut kristallisiertes $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde in 100 ml dest. Wasser bei 40° suspendiert, die eintretende Reaktion [Gl. (5)] war am pH-Abfall zu verfolgen. Sie wurde durch 10malige Erneuerung des reinen Wassers bei Erreichung eines pH-Wertes von 6,2 nach je etwa 6 Stdn. beschleunigt.

Das Reaktionsprodukt erscheint in mehr oder weniger länglichen blättchenförmigen Kristallen von 20μ Länge, von welchen Abb. 7 charakteristische Formen und Bruchstücke zeigt.



Abb. 7. $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 7000:1 hydrolytisch

Die analytische Zusammensetzung unseres Produktes entspricht gut der Formel $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ in bezug auf das Ca/P-Verhältnis: ber. 1,333, gef. 1,322. Die Analyse, gef. Ca 32,5%, P 19,0%, gab jedoch keinen eindeutigen Aufschluß über den Wassergehalt. Die Angaben in der Literatur hierüber sind ebenfalls nicht einheitlich und schwanken zwischen 2 und 3 Mol Wasser. Unsere an zwei getrennt hergestellten lufttrockenen Präparaten angestellte Bestimmung des Glühverlustes bei 700° ergab 2,80 bzw. 2,90 Mol Wasser pro Mol $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$. Hiervon wurden aber 0,35 bzw. 0,37 Mole schon in kurzer Zeit bei 100° frei und sind als bloß adsorptiv gebunden anzusprechen. Die Abspaltung der restlichen 2,5 Mole erfolgt bei höherer Temperatur: 1 Mol bei 120° , der Rest bei langsamen Erhitzen bis 700° , wobei jedoch bei 300° eine deutliche Stufe festzustellen ist.

Diese Wasserabspaltung kann zum Teil auf chemische Umsetzung zurückgehen. Wir untersuchten deshalb die Struktur verschieden er-

hitzter Präparate nach der Pulvermethode. Das Ergebnis war, daß bis 300° das Diagramm von $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ verbleibt, dessen Linien werden dann langsam diffus. Bei 500° liegt im wesentlichen Hydroxylapatitstruktur und ab etwa 700° Tricalciumphosphatstruktur vor. Es sind folgende Reaktionsgleichungen anzunehmen:



Die Umsetzung (6a) geht anscheinend noch mit der zweiten Kristallwassermolekel vor sich, bei 300° beginnt die Wasserabspaltung nach (6b). Das Pyrophosphat ist als röntgenographisch schwer nachweisbar bekannt²¹, es setzt sich z. T. bis 700° mit Apatit zu Tricalciumphosphat um. Insgesamt ergibt sich



d. h. pro Mol Oktophosphat wird ein halbes Mol Wasser durch die chemische Umsetzung frei. Die Formel der bei 40° aus der wäßrigen Lösung erhaltenen Substanz ist daher $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Zur weiteren Kennzeichnung des Präparates wurde die Reaktion nach Gl. (5) in bezug auf die Zusammensetzung der entstehenden Lösung überprüft. Es wurde etwa 1 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 100 Stdn. bei 40° der Hydrolyse in reinem Wasser unter Umschütteln überlassen. Das Atomverhältnis Ca/P in der Lösung ergab sich dann zu 0,52 statt 0,50 für das zu erwartende $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, also im wesentlichen damit übereinstimmend.

Wenn ein gleiches System 10 Stdn. der Rückflußkochung unterworfen wird, entsteht nach



ebenfalls Dihydrogenphosphatlösung, entgegen Literaturangaben, welche die Bildung von Phosphorsäure verlangen²².

Die Löslichkeit des „Oktophosphates“ liegt erwartungsgemäß zwischen der des Hydrogenphosphates und des Hydroxylapatites. Ein orientierender Versuch ergab nach 48stdg. Schütteln der kristallinen Substanz in ausgekochtem Wasser bei 18° in der Lösung ein Ca/P-Verhältnis von 1,32 (statt 1,33) und 11 mg $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ pro Liter der Lösung.

Die Ergebnisse von Ultra-Rot-Aufnahmen²³ stehen nicht im Widerspruch zur Formulierung als $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Freie ungestörte Hydroxylgruppen sind nicht vorhanden. Von den drei OH-Valenzbanden bei 3350, 3050 und 2750 cm^{-1} kann die kurzwelligste der OH-Gruppe des $\text{PO}_3\text{OH}^{2-}$ -Ions zugeordnet werden.

²¹ A. Gee und V. R. Deitz, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2961 (1955).

²² J. R. van Wazer, Phosphorus and its Compounds (New York 1958), Vol. I, 519.

²³ Diese verdanken wir Herrn Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen.

IV. Röntgenuntersuchungen

Die strukturelle Identifizierung unserer Präparate erfolgte durch Röntgenaufnahmen nach dem Pulververfahren (Cu-K α -Strahlung, Ni-Filter, 57,3 mm-Kamera).

Von Interesse ist dabei die Nachweisbarkeit der verschiedenen Calciumphosphate in ihren Mischungen. Solche wurden durch Verreiben in verschiedenen Mengenverhältnissen hergestellt. Die Nachweisbarkeitsgrenzen liegen nicht günstig, da die sehr linienreichen Diagramme nur wenige hervorstechende Linien aufweisen und diese in einem engen Winkelbereich, so daß sie bei feinteiligen Präparaten und daher nicht sehr scharfen Diagrammen schwer auseinanderzuhalten sind. So liegt bei Bedingungen unserer Fällungsreihen die Nachweisbarkeitsgrenze von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Mischung mit Hydroxylapatit bei etwa 25% und ebenso hoch die des CaHPO_4 .

Die Röntgenstruktur der Reinsubstanzen $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ist gut bekannt, die des $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dagegen noch umstritten. Es führten *Arnold*¹⁶, *Bjerrum*¹⁹ und *Brown*²⁰ Röntgenuntersuchungen daran aus, sie führten aber zu verschiedenen Ergebnissen: *Arnold* und insbesondere die genaue Untersuchung von *Brown* weist auf apatitartige Struktur hin, *Bjerrum* lehnt eine Ähnlichkeit mit Hydroxylapatit aber entschieden ab.

Brown gibt auch Werte für die Achsenlänge und -winkel der Elementarzelle des „Oktophosphates“ an, die eine verzerrte Apatitstruktur wahrscheinlich machen. Es fehlen dort aber Angaben über die charakteristische Linienfolge des Pulverdiagramms, welche die Unterscheidung vom Hydroxylapatit ermöglicht. *Jensen*²⁴ hat den Nachweis von Oktophosphat im Zahnstein mit Hilfe einer *Guinier*-Kamera durch Linie $d = 18,6$ erbracht. Auch *Carlström*⁶ gibt aus dem Kleinwinkelbereich Röntgenlinien an, welche den d -Werten 18,36, 9,34, 8,94 und 5,52 entsprechen, jedoch keine weiteren Linien, welche im normalen *Debye*-Diagramm sichtbar sind.

Unsere Ergebnisse von Pulverdiagrammen des Hydroxylapatites und des Oktophosphates sind in Tab. 1 zusammengestellt: sie ermöglichen die Unterscheidung der beiden Substanzen durch drei besonders charakteristische Liniengruppen:

1. Die sehr starke Linie $hkl = 130$, $d = 2,24$ des HA ist bei OCP schwach und diffus.

2. Das kräftige Linienpaar (hkl) 222—123, $d = 1,92$ und 1,83 des HA ist bei OCP abgeschwächt.

3. Die bei HA zwischen hkl 123 und 004, $d = 1,83$ und 1,71 liegenden drei Linien fehlen bei OCP und es zeigt sich daher hier ein auffallend heller Bereich. Auch in diffusen Diagrammen läßt sich hiermit eindeutig

²⁴ A. T. Jensen und K. G. Hansen, Exper. [Basel] **13**, 311 (1957).

eine Unterscheidung zwischen HA und OCP treffen. Die für HA charakteristischen Liniengruppen bei größeren d -Werten, 1,45, 1,23, 1,12 und 1,04, welche den Eindruck eines Wellenbildes erwecken, treten bei OCP in gleicher Weise auf.

Tabelle 1. Röntgendaten von HA und OCP

$\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{OH}$				$\text{Ca}_5\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
2θ	Inten- sität	hkl	d	2θ	Inten- sität	d
—				9,6	3	9,21
10,6	3	100	8,34	—		
—				14,1	1	6,28
16,0	1	101	5,48	16,1	3	5,50
18,8	1	110	4,72	—		
21,6	1	200	4,11	—		
23,5	1	111	3,78	24,4	3	3,64
26,6	4	002	3,35	26,2	4	3,40
29,2	4	120/210	3,06	28,2	3	3,16
31,5	2	121	2,84	31,6	5	2,83
32,4	5	112	2,76	—		
33,8	4	300	2,65	33,5	4	2,67
34,7	2	202/022	2,58	35,1	1	2,55
35,8	2	301/031	2,51	36,5	1	2,46
40,3	4	130	2,24	40,8	2	2,21
42,3	2	131	2,14	41,7	1	2,16
44,6	1	113	2,03	45,7	1	1,98
45,6	1	203	1,99			
47,2	4	222	1,92	46,5	2	1,95
—				48,2	1	1,89
48,5	2	132	1,88			
49,9	4	123	1,83	49,4	3	1,84
50,9	2	321/231	1,79	—		
51,7	2	310/014	1,77	—		
52,2	2	402/042	1,75	—		
—				53,1	1	1,72
53,5	4	004	1,71	53,7	3	1,71
61,6	2	241	1,51	61,6	2	1,51
63,2	1		1,47	63,2	2	1,47
64,4	3	332	1,45	64,4	2	1,45
65,4	2		1,43	—		
70,0	1		1,34	70,3	2	1,34
77,2	3		1,23	76,6	2	1,24
87,4	3		1,12	87,8	2	1,11
96,0	2		1,04	96,6	2	1,03

V. Mikraufnahmen und Folgerungen

Mikroskopische Aufnahmen der Produkte unserer Fällungsreihen 1—3 zeigen unmittelbar nach der Entstehung amorphe Massen. In diesen

erscheinen bei den Ansätzen von 20° nach einiger Zeit blättchenförmige rhomboedrische Kristalle von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einer Größe bis zu mehreren 100μ . Der Hauptteil der Präparate bleibt jedoch amorph.

Dies kommt auch in den Röntgendiagrammen zum Ausdruck, welche bei Aufnahme sofort nach der Herstellung filtrierter Proben ein nicht sehr scharfes Apatitdiagramm ergeben, nach 30 Min. isoliert daneben aber Linien von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aufscheinen lassen. Durch die gute Kristallausbildung sind die Linien sehr scharf und brechen zwischen dem diffusen Apatitdiagramm durch. Im Verlauf mehrerer Tage erfahren die Blättchen unter der Mutterlauge eine charakteristische Abrundung der Ecken. Auf Mikrobildern der bei 37° hergestellten Fällungen erscheinen die großen Kristalle nicht, das Röntgendiagramm gibt Andeutung von CaHPO_4 , wasserfrei.



Abb. 8. $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Fällung 9200:1

Der amorphe Anteil wurde elektronenmikroskopisch untersucht, dabei zeigten sich längliche Kristalle der Größenordnung $0,01\text{--}1 \mu$. In besserer Ausbildung konnten wir sie durch Zutropfen von Ca-Salzlösung zu Natriumphosphatlösung erhalten, wobei die im neutralen Milieu entstehenden länglichen sechseckigen Blättchen mit zunehmendem pH-Wert durch kleine Nadelchen ersetzt wurden (Tab. 2). Röntgen-

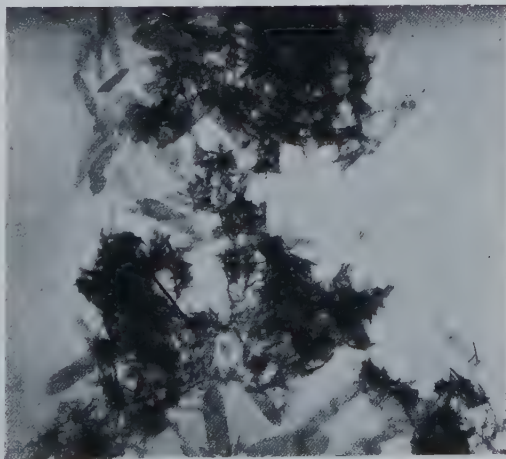


Abb. 9. OCP und HA, Fällung 9200:1

aufnahmen bestätigten, daß die Blättchen OCP, die kleinen Nadeln HA darstellen.

Die länglichen sechseckigen Blättchen des OCP sind morphologisch und der Entstehung nach identisch mit den von *Watson* und *Robinson*¹¹

als HA angesprochenen Fällungen. Sie sind, da die Mineralsubstanz der Knochen sich, soweit bisher bekannt, stets als Hydroxylapatit zeigt, keineswegs als Modell für deren Struktur verwendbar. Es bleibt abzuwarten, ob auf Grund der Unterscheidungsmöglichkeit von OCP und HA OCP sich als primäres Calcificationsprodukt nachweisen läßt, da gewisse Angaben in der Literatur dafür sprechen, daß u. U. ein weniger basisches Calciumphosphat als HA hierbei auftritt.

Tabelle 2
Elektronenmikroskopie der Calciumphosphatfällungen

pH der Phosphat- fällungslösung	Abb.	Morphologie der Fällung
7,0	8	Längliche sechseckige Blättchen von 2 — 3 μ = OCP
8,0	—	desgleichen mit wenig Nadeln von 0,1 μ Länge
9,0	9	mehr kleine Nadeln als Blättchen
11,0	—	nur Nadeln = HA

Die Existenz der Verbindung $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit apatitähnlicher Struktur im schwerlöslichen Fällungsprodukt von Calcium- mit Phosphationen ist im übrigen wesentlich für die Klärung der Frage der Existenz eines Tricalciumphosphathydrates. Es wird nämlich durch die Bildung des OCP sowohl das niedere Ca/P-Verhältnis als auch der Wassergehalt der Fällungsprodukte zwanglos erklärt. Beide Tatsachen können durch Feinteiligkeit der Fällung und dadurch verursachte Adsorption von anderen Ionen (HPO_4^{2-}) bzw. von Wasser, *allein* keine so eindeutige Erklärung finden. Andererseits wird die Annahme der Bildung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$ oder eines anderen Hydrates, gegen welche schon zahlreiche Gründe sprechen^{6, 4} erneut ihrer Stützen beraubt.

Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten. 8. Mitt.: Pyrolyse von Vinyon N

Von

J. Schurz, W. Skoda* und H. Bayzer**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1960)

Vinyon N wird bei 160° C hitzegeschädigt und die dabei auftretenden Veränderungen werden untersucht. Der Chlorgehalt nimmt rasch linear ab, während der Stickstoffgehalt unverändert bleibt. Dagegen verschwindet die Löslichkeit in Dimethylformamid fast ganz. UR-Untersuchungen zeigen das Auftreten von neuen Bindungen, die auf sekundäre Amidbindungen und konjugierte Doppelbindungen hinweisen. Die beobachteten Erscheinungen werden diskutiert.

Vinyon N ist ein Mischpolymerisat aus 40⁰ Polyacrylnitril (P. A. N.) und 60⁰ Polyvinylchlorid (P. V. C.). Daraus hergestellte Fasern zeigen stets eine leicht gelbliche Färbung, die offenbar darauf zurückgeht, daß während der Herstellung eine leichte Hitzeschädigung eintritt. Man kann nun versuchen, dies durch Zusatz von Stabilisatoren zu verhindern, da ja für beide Komponenten solche sehr wohl bekannt sind. Speziell für P. V. C. wurden eine große Menge recht effektiver Stabilisatoren gefunden, die jedenfalls alle HCl-Acceptoren darstellen, da ja die HCl-Abspaltung und anschließende Ausbildung von Polyen-Strukturen als Ursache der Verfärbung gelten. Auf einige neuere Arbeiten zu diesem Gegenstand sei hingewiesen¹. Bei P. A. N. hat man weniger begründete

* Neue Anschrift: Österr. Unileverges., Wien.

** Neue Anschrift: Österr. Stickstoffwerke AG, Linz/Donau.

¹ L. H. Wartmann, Ind. Engng. Chem. **47**, 1013 (1955); J. Polym. Sci. **28**, 537 (1958); D. E. Winkler, J. Polym. Sci. **35**, 3 (1959); R. R. Stromberger, S. Strauss und B. G. Achhammer, J. Polym. Sci. **35**, 355 (1959); USP 2 789 100; A. Konishi, Nippon Kagaku Zasshi **78**, 1517 (1957); ref. Chem. Abstr. **53**, 23056f.

Vorstellungen über den Mechanismus der Hitzeverfärbung; man spricht von kondensierten Naphthyridinringen² sowie von Vernetzungen über Azomethingruppen³. Dennoch wurde auch hier eine große Menge von Stabilisatoren bekannt; eine kleine Auswahl aus der umfangreichen Patentliteratur sei angegeben⁴. Für das Mischpolymerisat Vinyon N ist noch nicht soviel über Stabilisatoren bekannt geworden. Wir haben vor einiger Zeit eine große Menge von Substanzen, die bei den Komponenten wirksam sind, untersucht und auch für einige Fälle eine beträchtliche Schutzwirkung festgestellt; am ausgeprägtesten war sie für Carbonate, Bicarbonate, Oxalate und gewisse Phosphate des Calciums und Natriums. Die Wirkung von Stearaten und von Bleioxyd war schwach.

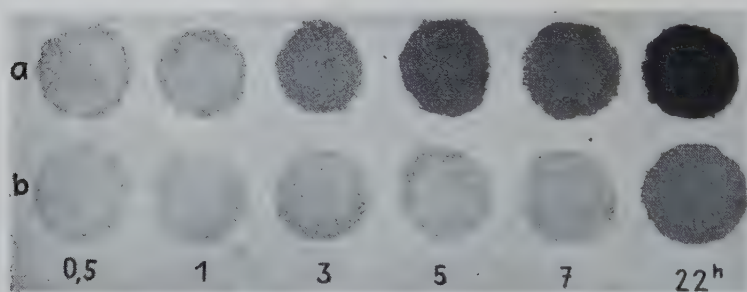


Abb. 1. Vinyon N-Proben, bei 160°C erhitzt (0,5, 1, 3, 5, 7 und 22 Stdn.). Oben: Reines Vinyon N
unten: mit Na_2CO_3

Die Abb. 1 zeigt die Verfärbung, die sich bei Vinyon N-Proben ausbildet nach 0,5, 1, 3, 5, 7 und 22 Stunden Erhitzen bei 160° C, und zwar oben ohne Stabilisator, unten mit Zusatz von Natriumcarbonat.

In dieser Arbeit geben wir kurz einige Ergebnisse bekannt, die wir bei der Untersuchung der Pyrolyse von Vinyon N erhalten haben.

Analysenergebnisse

Die ersten Anhaltspunkte erhielten wir durch Chlor- und Stickstoffbestimmungen, die an unbehandeltem und verschieden stark hitzegeschädigtem Vinyon N durchgeführt wurden. (Die Serie der hitzegeschädigten Proben wurde durch 0,5-, 1-, 3-, 5-, 7- und 22stdg. Erhitzen bei 160° C im Trockenschrank hergestellt.) Für das aus 60 Gew.%, P. V. C. und 40 Gew.%

² N. Grassie und I. C. McNeill, J. Polym. Sci. **27**, 207 (1958), **30**, 37 (1958), **31**, 204 (1958), **33**, 171 (1958).

³ J. Schurz, J. Polym. Sci. **28**, 438 (1958).

⁴ Vgl. USP 2 841 568, 2 735 834, 2 740 766, 2 739 140, 2 745 821, 2 760 950, 2 772 250, 2 774 648, 2 775 574, 2 784 172, 2 792 380, 2 801 987, 2 806 831, 2 804 444, 2 716 095; BP 775 422, 793 482, 791 765; DP 920 033, 954 454, 7 373, FP 1 100 638.

P. A. N. bestehende Mischpolymerisat errechnet sich folgende prozentuelle Zusammensetzung:

Kohlenstoff:	50,22%
Wasserstoff:	5,18%
Stickstoff:	10,56%
Chlor:	34,04%

Stickstoffbestimmungen nach der *Kjeldahl*-Methode ergaben in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 10,55% N, der nach der Halbmikromethode nach Schöniger ermittelte Chlorgehalt betrug 32,49% Cl. Die Analysen an den getemperten Vinyon N-Proben ergaben zunächst, daß der Stickstoffgehalt, selbst bei sehr starker Schädigung (22 Stdn./160° C), die schon eine braunschwarze Verfärbung des Polymerisates bewirkte, keine Abnahme erfuhr. Dahingegen nahm der Chlorgehalt von Vinyon N mit zunehmender Hitzeschädigung ziemlich stark ab und zwar linear (Abb. 2). Es ist als sicher

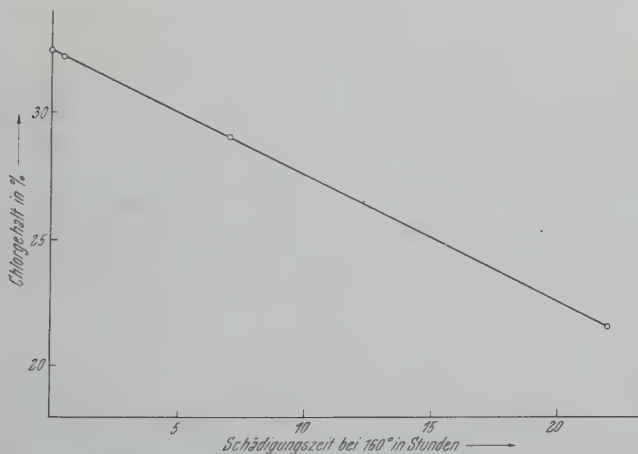


Abb. 2. Abnahme des Chlorgehaltes mit zunehmender Schädigungszeit bei 160°C

anzunehmen, daß die Abnahme des Chlorgehaltes durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem P. V. C.-Anteil von Vinyon N zustandekommt, denn es ist schon lange bekannt, daß der Hitzeabbau von P. V. C. eine HCl-Abspaltung unter Bildung konjugierter Polyen-Strukturen zur Folge hat (vgl. Fußnote 1). Andererseits kann aber aus der Konstanz des Stickstoffgehaltes bei der Hitzebehandlung von Vinyon N nicht geschlossen werden, daß der P. A. N.-Anteil keine Veränderung erleidet. Vielmehr spricht dafür die Tatsache, daß die angewendete Temperatur von 160° C keinesfalls genügen würde, um bei Polyacrylnitril eine Hitzeschädigung hervorzurufen. Wie wir feststellen konnten, findet eine solche erst bei Temperaturen über 200° C statt. Es ist aber natürlich leicht möglich, daß der P. A. N.-Anteil im Vinyon N sekundär durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff verändert wird.

Löslichkeit

Wir untersuchten auch bei hitzegeschädigtem Vinyon N quantitativ die Abnahme der Löslichkeit in Dimethylformamid (DMF). Dafür wendeten

wir die gleichen Bedingungen an, wie bei der Untersuchung der Pyrolysevorgänge von P. A. N., nämlich 4stdg. Extraktion der verschieden stark geschädigten Proben mit DMF am Rückfluß⁵. Durch Auswiegen des unlöslich gebliebenen Rückstandes ergaben sich die in Abb. 3 dargestellten Werte.

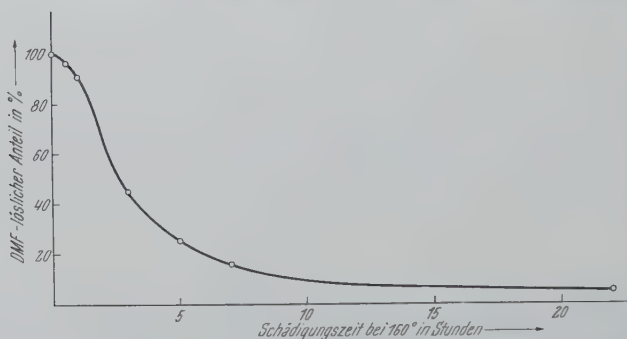


Abb. 3. Die Abnahme der Löslichkeit in Dimethylformamid mit zunehmender Schädigungsdauer (bei 160° C)

Man erkennt daraus, daß auch das Vinyon N durch die Hitzeeinwirkung weitgehend unlöslich wird, wenn auch die Abnahme der Löslichkeit bei kurzen Schädigungszeiten nicht so rasch erfolgt wie bei P. A. N. Aus den tiefgelb gefärbten DMF-Extrakten fiel nach Zugabe von Wasser der lösliche Anteil von Vinyon N als weißer Niederschlag aus. Es handelte sich dabei offensichtlich um die unverändert gebliebene Substanz, die durch die Hitzeeinwirkung nicht angegriffen wurde.

Ultrarotspektren

Als sehr aufschlußreich erwiesen sich die von den verschiedenen Proben aufgenommenen UR-Spektren, wofür wieder KBr-Preßlinge verwendet wurden. Abb. 4/I zeigt das UR-Spektrum von unbehandeltem Vinyon N. Einige der auftretenden Banden können mit Sicherheit zugeordnet werden, und zwar:

3,43 μ (2915 cm^{-1}):	CH-Valenzschwingung
4,46 μ (2242 cm^{-1}):	C $\equiv$ N-Valenzschwingung
6,95 μ (1439 cm^{-1}):	CH ₂ -Deformationsschwingung
14,40 μ (694 cm^{-1}):	C—Cl-Valenzschwingung
2,82 μ (3546 cm^{-1}):	} Wasser von KBr
6,17 μ (1621 cm^{-1}):	

Daneben treten noch andere Schwingungen auf, deren Zuordnung bis jetzt noch nicht gelungen ist und die wahrscheinlich zum Teil von Verunreinigungen des Produktes herrühren:

5,76 μ (1736 cm^{-1})	7,94 μ (1259 cm^{-1})
6,00 μ (1667 cm^{-1})	9,56 μ (1045 cm^{-1})
7,38 μ (1355 cm^{-1})	10,00 μ (1000 cm^{-1})
	11,40 μ (877 cm^{-1})

⁵ W. S. Skoda, J. Schurz und H. Bayzer, Z. physikal. Chem. **210**, 35 (1959).

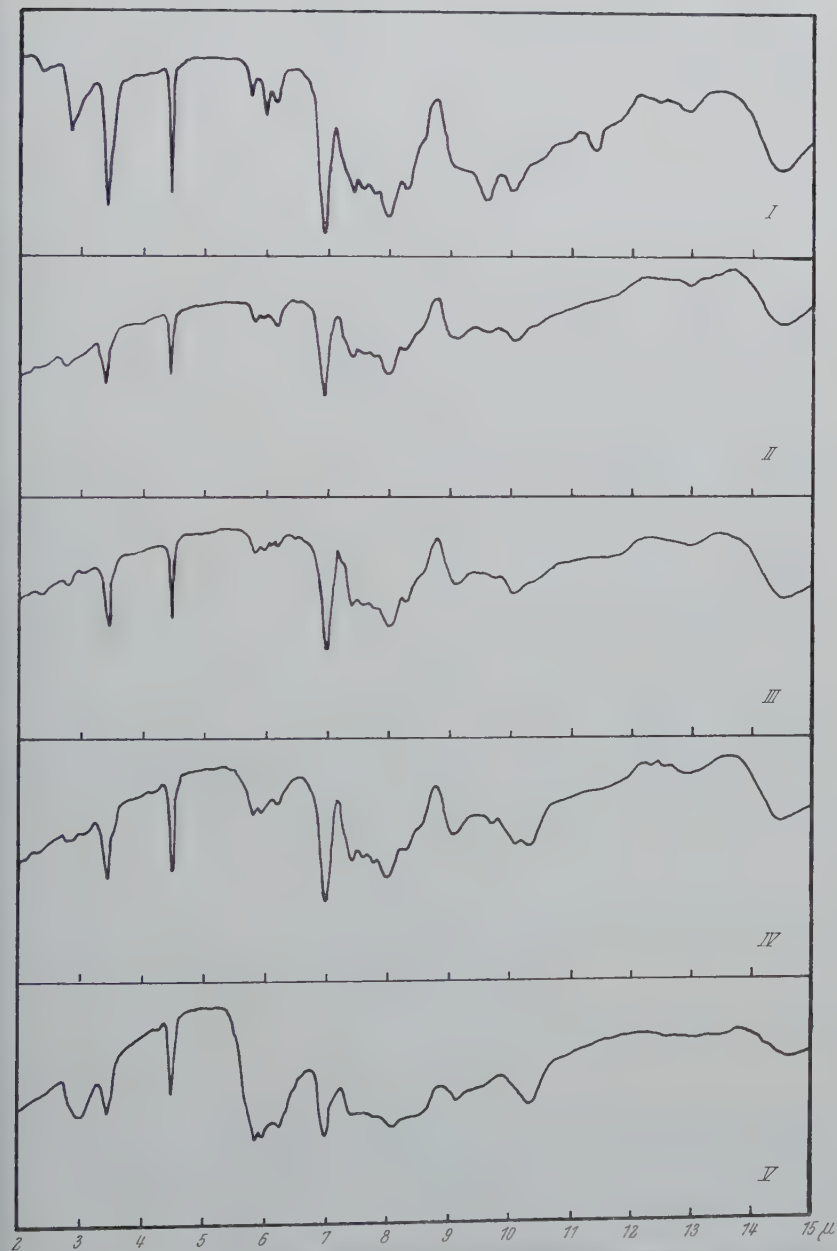


Abb. 4. UR-Spektren von hitzegeschädigten Vinyon N-Proben. (160°C: I: ungeschädigt, II: 0,5 Stdn., III: 1 Stde., IV: 5 Stdn., V: 22 Stdn.)

Die UR-Spektren der geschädigten Vinyon N-Proben (160°/0,5, 1, 5, 22 Stdn.), die in Abb. 4/II—V dargestellt sind, zeigen im Vergleich damit einige Abweichungen. Diese treten zum Teil schon bei den schwach geschädigten Proben in Erscheinung, sind aber am besten bei den stärker geschädigten zu beobachten. Zunächst tritt bei $3\ \mu$ (3330 cm^{-1}) eine neue Absorptionsbande auf, die mit ziemlicher Sicherheit einer NH-Valenzschwingung zuzuschreiben ist. Da im festen Zustand untersucht wurde, ist diese ziemlich breit ausgeprägt. Die Intensität dieser Schwingung ist besonders bei Probe V sehr groß und übertrifft in diesem Fall sogar die der CH-Valenzschwingung. Da auch bei $5,95\ \mu$ (1680 cm^{-1}) eine deutliche Inflexion wahrnehmbar ist, die höchstwahrscheinlich von einer Carbonylabsorption herrührt (Amidbande I), kann man auf das Vorhandensein sekundärer Amidbindungen schließen. Weiters ist bei $6,20\ \mu$ (1610 cm^{-1}) eine zusätzliche Bande vorhanden, die auf konjugierte C=C-Bindungen hinweist (C=C-Valenzschwingung). Auf Grund der Lage dieser Bande hat man mit einer größeren Anzahl konjugierter Doppelbindungen zu rechnen. Damit in Übereinstimmung steht auch das Auftreten einer Bande bei $10,35\ \mu$ (965 cm^{-1}), die man einer CH=CH-Deformationsschwingung zuordnen kann. Bei V überdeckt diese Schwingung die Absorptionsbande bei $10\ \mu$ (1000 cm^{-1}), die sonst bei allen anderen Spektren zu bemerken ist. Schließlich ist noch bei $5,85\ \mu$ (1710 cm^{-1}) eine neue Absorptionsbande entstanden, deren Lage auf eine Carbonylfrequenz von höheren ungesättigten Fettsäuren hinweist. Damit in Übereinstimmung steht übrigens die Beobachtung von Fox⁶, daß die Ultraviolett-Absorptionsbanden von oxydierter α -Oleostearinsäure und Crotylidenacetone ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CO-CH}_3$) weitgehend dem Spektrum von wärmebehandeltem Polyvinylchlorid gleichen, da alle diese Substanzen bei $2730\text{ \AA}$ ein charakteristisches Absorptionsmaximum aufweisen, das der Carbonylgruppe zuzuschreiben ist. Aus den Spektren geht weiter hervor, daß, wie nach den Chlorbestimmungen auch zu erwarten war, die Intensität der C—Cl-Schwingung bei $14,40\ \mu$ (694 cm^{-1}) stark abnimmt. Aber auch die Intensität der Nitrilschwingung bei $4,46\ \mu$ (2242 cm^{-1}) wird mit zunehmendem Schädigungsgrad geringer, wie aus dem Intensitätsverhältnis $I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$ hervorgeht (I_{CH} = Intensität der Bezugsbande bei $6,9\ \mu$); vgl. Tab. 1.

Tabelle 1

Schädigungszeit	$I_{\text{CN}}/I_{\text{CH}}$
1 Stunde	0,97
5 Stunden	0,92
22 Stunden	0,82

Diskussion

Die Hitzeschädigung von P. V. C. führt zu bräunlichen bis schwarzen Produkten; eine Rosaverfärbung wurde kürzlich als Folge eines Pilzbefalles erkannt⁷ und die charakteristische Rotfärbung mit Pyridin und

⁶ V. W. Fox, J. G. Hendricks und H. J. Ratti, Ind. Engng. Chem. **41**, 1774 (1949).

⁷ T. A. Girard und C. F. Koda, Mod. Plast. Juni 1959, 148.

methanol. KOH ist in ihrem Mechanismus noch nicht völlig aufgeklärt⁸. Die Hitzeschädigung von P. A. N. führt zu braunroten bis braunschwarzen Produkten, die im Gegensatz zu den roten Verseifungsprodukten mit HCl nicht entfärbbar sind. Versucht man, hitzegeschädigtes braunes P. A. N. zu verseifen, z. B. durch Erhitzen mit 18proz. NaOH, so findet weder Entfärbung noch Lösung statt, doch färbt sich die Natronlauge braunrot und das P. A. N. wird klebrig, offenbar durch Zuende-verseifen von unbeschädigten CN-Gruppen; die Farbe des festen P. A. N. ändert sich zugleich von braun nach braunrot. Jedenfalls läßt sich das hitzegeschädigte P. A. N. nicht mehr bis zur löslichen Säure verseifen, wie es für die roten Zwischenprodukte der Verseifung ohne weiteres möglich ist, was dafür spricht, daß bei der Hitzeschädigung jedenfalls eine irreversible kovalente Vernetzung erfolgte, im Gegensatz zur partiellen Verseifung, wo reversible Vorgänge geschehen, die übrigens in mannigfacher Weise für praktische Belange ausgenutzt wurden⁹.

Vinyon bildet bei der Hitzeschädigung ebenfalls gelbe bis dunkelbraune Färbungen aus, die gegen HCl beständig sind und mehr an P. V. C. erinnern als an P. A. N. Offenbar laufen bei der Hitzeschädigung von Vinyon N mehrere Reaktionen ab. Wir stellen uns vor, daß primär der P. V. C.-Anteil angegriffen wird und dabei durch HCl-Abspaltung konjugierte Polyenstrukturen entstehen, die sich in den UR-Spektren durch die Banden bei 6,2 und 10,35 μ zu erkennen geben. Die visuell bemerkbare Verfärbung von hitzegeschädigtem Vinyon N ist wahrscheinlich auf diese Strukturen zurückzuführen. Im weiteren Verlauf unterliegen diese konjugierten Systeme teilweise einer Oxydation durch Luftsauerstoff, wodurch Carbonylgruppen gebildet werden. Sekundär wird aber auch der P. A. N.-Anteil von Vinyon N verändert, wahrscheinlich mittels einer durch das abgespaltene HCl autokatalytisch beschleunigten Reaktion. Dabei werden vermutlich die Nitrilgruppen angegriffen und es entstehen schließlich sekundäre Amidbindungen (Abnahme der Nitrilfrequenz, Auftreten einer NH-Schwingung im Ultrarot!), zusammen mit einer zwischenmolekularen Vernetzung, wodurch das Unlöslichwerden bei zunehmender Hitzeschädigung erklärt werden könnte.

Den European Research Associates danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸ H. Wechsler, J. Polym. Sci. **11**, 233 (1953).

⁹ Vgl. USP 2 751 277, 2 812 317, BP 735 183; FP 1 095 919, 1 053 260; Ital. P. 549 877; Schweiz. P 300 886.

Ein Beitrag zum System: Hafnium-Germanium

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky und O. Schob

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien und der Metallwerk Plansee A. G. Reutte/Tirol

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

Hafnium-Germanium-Legierungen wurden nach dem Sinter- und Schmelzverfahren aus den Komponenten hergestellt und röntgenographisch untersucht. Das Bestehen der Phasen $\text{Hf}_5\text{Ge}_3(\text{C},\text{O})$ mit D 8_8 -Struktur sowie des Digermanids mit ZrSi_2 -Typ konnte bestätigt werden. Daneben existiert ein Hf_2Ge mit CuAl_2 -Struktur. Die Gitterkonstanten dieser Phase sind: $a = 6,574$; $c = 5,36_1 \text{ kX} \cdot \text{E}$ und $c/a = 0,815_6$. Anzeichen für die Existenz weiterer Phasen, einer Hafnium-reichen sowie eines Monogermanids, konnten in den teilweise etwas sauerstoffhaltigen Hf-Ge-Legierungen gefunden werden.

Während Zweistoffe der Metalle Titan und Zirkonium mit sehr vielen Elementen, zum Teil auch ziemlich genau bekannt sind, liegen über die entsprechenden Systeme mit dem allerdings selteneren Hafnium viel weniger Angaben vor. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß metallisches Hafnium bis vor kurzer Zeit nicht ohne weiteres zu erhalten war. In den letzten Jahren hat sich jedoch die Situation geändert, weil bei der zur Herstellung von nuklearreinem Zirkonium erfolgenden Zirkonium-Hafnium-Trennung beträchtliche Mengen Hafniumoxyd anfallen, die entweder nach dem *van Arkel*- oder *Kroll*-Verfahren zu Metall verarbeitet werden können. Dadurch wird Hafnium-Metall immer leichter zugänglich.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über hochschmelzende Kombinationen, insbesondere von Übergangsmetallen der 4 a- bis 6 a-Gruppe des Periodensystems mit Metalloiden haben wir nach dem Studium von

HfC-haltigen Systemen¹ und des Paares Hf-Si das Zweistoffsystem: Hafnium-Germanium in Angriff genommen. Die merkliche chemische Ähnlichkeit des Hafniums mit Zirkonium, sowie jene von Germanium mit Silizium läßt einige Vergleiche in diesen Kombinationen zu. So ist hier die D 8₈-Phase von besonderem Interesse, welche z. B. beim System: Zr-Ge einen erheblich hohen Schmelzpunkt von etwa 2300° C besitzt², obwohl die Atomradien ziemlich groß sind. In diesem System werden die Phasen Zr₃Ge, Zr₅Ge₃, ZrGe und ZrGe₂³ angegeben. Im Paar: Zirkonium-Silizium⁴ existieren Zr₂Si, U_I, U_{II}⁵, ZrSi und ZrSi₂; möglicherweise auch noch Zr₄Si⁶. Von den Phasen Zr₃Si₂, Zr₄Si₃ und Zr₆Si₅ entsprechen zwei offensichtlich U_I und U_{II}. Das früher angegebene Zr₅Si₃⁴ ist eine durch geringe Mengen Kohlenstoff stabilisierte ternäre Phase. Im System: Hafnium-Silizium wurden die Phasen Hf₂Si, Hf₅Si₃⁷, HfSi und HfSi₂⁸ gefunden, wobei die Frage, ob Hf₅Si₃ mit D 8₈-Struktur eine binäre Phase ist, noch offen bleibt. Im System: Hafnium-Germanium endlich ist bisher die Phase HfGe₂ (isotyp mit ZrGe₂, HfSi₂ und ZrSi₂) röntgenographisch identifiziert worden⁹. In der Zwischenzeit wurde auch die Kohlenstoff-stabilisierte D 8₈-Phase, gemäß Hf₅Ge₃(C) von E. Parthé¹⁰ gefunden.

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien dienten ein Hafniumschwamm der Firma Wa Chang Corp., Albany/Oregon, mit 2,2% Zr; 0,01% Mg; 0,01% Cl; 0,007% Fe; 0,004% Si u. a. und ein Germaniumpulver hoher Reinheit der Firma Otavi Minen-Eisenbahn Ges. Der Hafniumschwamm wurde nach vorheriger Hydrierung unter reinstem Wasserstoff in Form des Hydridpulvers eingesetzt. Die Probenherstellung erfolgte einmal durch Reaktion der Pulvermischung unter Argon bei etwa 1000° C, zum anderen durch Heißpressen bei 1000° C und 4stdg. Homogenisierung bei 1700° C

¹ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl und E. Rudy, Mh. Chem. **90**, 669 (1959).

² O. N. Carlson, P. E. Armstrong und H. A. Wilhelm, Trans. Amer. Soc. Met. **48**, 843 (1956).

³ H. J. Wallbaum, Naturwiss. **32**, 76 (1944).

⁴ R. Kieffer, F. Benesovsky und R. Machenschalk, Z. Metallkde. **45**, 483 (1954).

⁵ H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

⁶ O. E. Lundin, D. J. McPherson und M. Hansen, Trans. Amer. Soc. Met. **45**, 901 (1953).

⁷ H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer und F. Benesovsky, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

⁸ B. Post, F. W. Glaser und D. Moskowitz, J. Chem. Phys. **22**, 1264 (1954).

⁹ J. F. Smith und D. M. Bailey, Acta Cryst. **10**, 341 (1957).

¹⁰ E. Parthé, Acta Cryst. **12**, 559 (1959).

unter Argon sowie durch Schmelzen abreagierter Mischungen unter Argon in einem Wolframrohröfen. Die Proben, entsprechend Ansätzen mit 5; 10; 20; 25; 33,3; 37,5; 50 und 66,6 At% Ge wurden röntgenographisch, die Schmelzproben auch metallographisch untersucht.

Bei 5, 10 und 20 At% Ge tritt neben dem α -Hf-Mischkristall: $a = 3,203$; $c = 5,09_7 \text{ kX} \cdot \text{E}$ und $c/a = 1,59_1$, eine neue Kristallart in geringer Menge auf. Eine Identifizierung derselben war noch nicht möglich; sicher ist lediglich, daß es sich nicht um eine A 3-Überstrukturphase einer Hafnium-reichen Kristallart handelt. Da dieselbe bei den 20 At% Ge-Ansätzen nur beim Schmelzen entstand, liegt hier entweder eine Hochtemperaturphase oder eine Verunreinigungsphase vor, zumal der Hf-Mischkristall eine Zunahme der Gitterparameter zeigt, vermutlich also Sauerstoff (Stickstoff) enthält. Allerdings fanden wir bei Parallelproben von Hf-Si-Legierungen im Gebiet von 10 At% Si unverändertes α -Hafnium. In einer nicht im Gleichgewicht befindlichen Probe mit 20 At% Ge weist der α -Hf-Mischkristall etwas kleinere Gitterkonstanten auf: $a = 3,19_8$; $c = 5,08_3 \text{ kX} \cdot \text{E}$; $c/a = 1,59_3$; daneben treten hier im Röntgenogramm etwas HfGe_2 , ein D 8₈-ähnliches Muster sowie sehr schwache Linien einer weiteren Kristallart auf, die als Hf_2Ge (C 16-Typ) identifiziert werden konnten. Von der oben erwähnten Hafnium-reichsten Phase, z. B. bei 5 At% Ge, war in diesem Fall nichts mehr zu beobachten.

In einer heißgepreßten Probe gleicher Zusammensetzung lag Hf_2Ge — neben α -Hf-Mischkristall und der D 8₈-Struktur — in merklicher Menge vor. Eine Auswertung des Filmes wurde nur im Hinblick auf die Hf_2Ge -Phase durchgeführt und geht aus Tab. 1 hervor. Die berechneten Intensitäten wurden von Zr_2Si übernommen, wo praktisch das gleiche Streuverhältnis auftritt. Als Gitterkonstanten für Hf_2Ge berechnet man daraus: $a = 6,57_4$, $c = 5,36_1 \text{ kX} \cdot \text{E}$ und $c/a = 0,815_6$. Die Struktur weicht demnach nur wenig von der pseudohexagonalen Symmetrie ($c/a = 0,816$) ab.

Eine Schmelzprobe mit 20 At% Ge enthält praktisch nur α -Hf-Mischkristall und die D 8₈-Phase (Hf_5Ge_3). Hf_2Ge dürfte daher keine kongruent schmelzende Phase sein, sondern aus Schmelze + Hf_5Ge_3 gebildet werden. Der α -Hf-Mischkristall weist hier wieder die hohen Werte auf. Ebenso treten in einer heißgepreßten Probe mit 25 At% Ge bevorzugt: α -Hf-MK und D 8₈-Phase auf, während Hf_2Ge nur zu geringen Anteilen nachweisbar ist. Bei schwach durchreagierten Proben mit 25 At% Ge wird α -Hf-MK mit kleineren Parametern, ferner HfGe_2 und eine D 8₈-artige Phase beobachtet. Analoge Befunde stellt man auch bei ungenügender Gleichgewichtseinstellung an Proben mit 33,3 und 37,5 At% Ge fest. Vergleichsweise bildet sich unter gleichen Verhältnissen die Phase Hf_2Si sehr leicht und weist eine ungleich höhere Stabilität auf.

Tabelle 1. Auswertung einer Legierung Hf-Ge, 20 At% Ge, Hf₂Ge-Phase, Cu-K α -Str

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Int. gesch.	Int. ber.	Koinzidenzen
(110)	27,4	—	—	0,33	
(200)	54,8	56,9	sss	1,14	D 8 ₈
(002)	82,4	84,5	sss	1,89	
(211)	89,1	90,4	sst	11,20	A 3 u. D 8 ₈
(220)	109,6	109,8	st	0,57	D 8 ₈
(112)	109,8			1,07	
(310)	137,0	137,9	st	2,15	
(022)	137,2			2,15	
(222)	192,0	—	—	0,03	
(321)	198,7	—	—	—	
(400)	219,2	221,1	sss	0,13	
(312)	219,4			0,54	
(330)	246,6	247,0	sss	0,67	
(411)	253,5	253,8	ss	1,98	
(213)	253,9			1,98	
(420)	274,0	274,6	sss	0,26	
(042)	301,6	303,0	s	0,70	
(332)	329,0	330,6	mst	1,52	A 3
(004)	329,6			0,38	
(510)	356,2	—	—	—	
(422)	356,4	—	—	0,01	
(114)	357,0	—	—	—	
(431)	363,1	—	—	—	
(323)	363,5	—	—	—	
(024)	384,4	—	—	0,09	
(521)	417,9	418,3	st diff	0,83	D 8 ₈
(413)	418,3			0,83	
(440)	438,4	439,1	ss	0,06	A 3
(512)	438,6			0,23	
(224)	439,2	466,9	sss	0,11	
(530)	465,8			0,28	
(314)	466,6	466,9	sss	0,56	
(600)	493,2	493,0	ss	0,42	
(442)	520,8	—	—	—	
(611)	527,5	—	—	—	
(433)	527,9	—	—	—	
(620)	548,0	548,8	sss	0,07	A 3 u. D 8 ₈
(532)	548,2			0,14	
(044)	548,8	574,8	ss diff	0,07	A 3 u. D 8 ₈
(062)	575,6			0,39	
(334)	576,2	583,4	s	0,39	
(541)	582,3			0,62	
(523)	582,7	583,5	ss diff	0,62	
(215)	583,5			0,62	
(424)	603,6	602,2	ss diff	0,18	

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Int. gesch.	Int. ber.	Koinzidenzen
(622)	630,4	629,4	s	0,46	A 3
(631)	637,1	—	—	—	
(710)	685,0	—	—	—	
(550)	685,0	—	—	—	
(514)	685,8	—	—	0,01	
(613)	692,3	—	—	—	
(325)	693,1	—	—	—	
(640)	712,4	—	—	0,07	
(006)	741,6	742,4— 747,0	mst diff	0,10	A 3
(721)	746,7			0,66	
(543)	747,1			0,66	
(415)	747,9	767,9	ss	0,66	
(712)	767,4			0,19	
(552)	767,4			0,10	
(444)	768,0	795,3	s—m diff	0,10	
(116)	769,0			0,10	
(730)	794,6			0,26	
(642)	794,8	795,3	s—m diff	0,53	
(534)	795,4			0,53	
(026)	796,4			0,26	
(633)	801,9	—	—	—	
064)	822,8	821,4	sss diff	8,09	D 8 ₈

In anderen Proben dieser Zusammensetzung trat nach Schmelzen bzw. Heißpressen bereits als Hauptphase die D 8₈-Struktur auf. Orientierende Schmelzpunktmessungen, über die zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden soll, weisen auf ein Maximum nahe der D 8₈-Phase, deren Schmp. merklich über 2000° C zu liegen scheint. Die röntgenographische Vermessung an etwa 10 Legierungen, die vorzugsweise die D 8₈-Phase enthielten, zeigte verschieden große Gitterparameter, die zwischen $a = 7,85_5$; $c = 5,54_6$ kX · E; $c/a = 0,706$ und $a = 7,89_5$; $c = 5,53_4$ kX · E; $c/a = 0,701$ liegen. Die Unterschiede, die insbesondere im Achsenverhältnis c/a sowie in der wechselnden Koinzidenz von Linien deutlich sind, gehen weniger auf die Zusammensetzung (Ge-Gehalt) zurück, sondern offensichtlich auf die Menge des eingebauten Stabilisators (Sauerstoff und in zweiter Linie Kohlenstoff). *E. Parthé*¹⁰ findet bei einem Zusatz von 3 At% Kohlenstoff etwa dazwischenliegende Werte. Das kleinere Zellvolum liegt vorzugsweise bei den heißgepreßten Proben und hohem Ge-Gehalt vor, das größte Volum bei geschmolzenen Legierungen und niedrigem Ge-Gehalt.

Im Vergleich zur Phase Zr₅Ge₃ mit D 8₈-Typ, die als binäre Phase ohne Stabilisator angegeben wird, weist Hf₅Ge₃ etwas kleinere Gitterkonstanten auf, wie das im Falle der entsprechenden Zr- und Hf-

Phasen meist gefunden wird¹¹. Demnach sollte bei Hf_5Ge_3 die Stabilisatormenge nicht sehr hoch sein. Unter ähnlichen Herstellungsbedingungen ist Hf_5Si_3 (D 8₈) vielmehr gegenüber Hf_2Si zurückgedrängt.

In Proben mit 50 At% Ge findet man in geringen Mengen das Monogermanid HfGe mit FeB-Typ, daneben die D 8₈-Phase und HfGe_2 . Die Gitterparameter konnten aus den wenigen und schwachen Linien nicht genau ermittelt werden. Sie liegen aber in der Nähe der Werte für das isotype ZrSi .

Die Daten über das sehr stabile Digermanid werden voll bestätigt. Eine Ge-reichere Phase scheint nicht zu existieren, da die Legierungen, welche zwar nicht ganz im Gleichgewicht waren, neben Hf_5Ge_3 und HfGe_2 noch Germanium, aber keine weitere Kristallart beobachten ließen.

¹¹ Die Hf_5Si_3 -Phase mit D 8₈-Typ besitzt im Falle geringer Mengen an Stabilisator noch etwas kleinere Gitterkonstanten (ca. 0,3%) bei gleichem Achsenverhältnis als in der Arbeit⁷ angegeben. Dies geht aus einer Reihe neu hergestellter Hf-Si-Legierungen hervor. Ohne absichtlichen Zusatz eines Metalloids (B, C, N, O) war keine homogene Probe mit D 8₈-Typ allein zu erhalten. Das Linienmuster einer U-Phase im binären System: Hf-Si trat wieder gleichzeitig auf. Auffallend ist der Befund von *Smith* und *Bailey*⁹, wonach die Elementarzelle von HfGe_2 größer als jene von ZrGe_2 sein soll. Nach *H. J. Wallbaum*³ sind die Gitterparameter von ZrGe_2 allerdings praktisch gleich groß wie jene von HfGe_2 .

Zur Bestimmung von freien o- und p-Stellungen in Phenolen: Methyl- und Phenylsulfonylphenole

Von

G. Schmidt und J. Swoboda

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 27. Januar 1960)

Es wird gezeigt, daß die Methode der Bromtitration nach *B. Smith* bei Methylsulfonylphenolen in etwas modifizierter Form gut zur Bestimmung der Zahl freier o- und p-Stellen geeignet ist. Bei Phenylsulfonylphenolen (Hydroxydiphenylsulfonen) ist dieses Verfahren nur beschränkt verwendbar.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen¹ ergab sich für uns die Notwendigkeit, die Stellung von Methyl- und Phenylsulfonylsubstituenten in Phenolen zu ermitteln. Auf der Suche nach einer Methode, die schnell und sicher freie o- und p-Stellen in Phenolen feststellen läßt, versuchten wir, das Verfahren von *B. Smith*² auch bei unseren Verbindungen anzuwenden. Da aber bei einigen davon unbefriedigende Resultate erhalten wurden, bewiesen wir die in Frage stehenden Strukturen auf anderem Wege und untersuchten eine ganze Reihe von Vertretern dieser Verbindungsklasse, um die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode von *B. Smith* festzustellen.

Wir ermittelten bei jeder Verbindung den Bromverbrauch nach zwei verschiedenen Zeiten, nämlich 10 und 60 Min.* Wie Tab. 1 zeigt, erhält man bei den meisten Methylsulfonylphenolen schon nach 10 Min. den Endwert. Nur beim 2,6-Dimethyl-3-methylsulfonylphenol und beim 2-Methyl-5-methylsulfonylphenol verlief die Bromierung langsamer, wobei

¹ *F. Wessely, J. Swoboda und G. Schmidt, Mh. Chem.* **91**, 57 (1960).

² *B. Smith, Acta Chem. Scand.* **11**, 839 (1957).

* *B. Smith* maß den Bromverbrauch nach kürzerer Einwirkungszeit.

bei ersterem nach 1 Stde. die berechnete Brommenge verbraucht war, während letzteres nach dieser Zeit erst 90% des berechneten Verbrauches zeigte. Aber auch diese Zahlen sind noch durchaus eindeutig, so daß gesagt werden kann, daß bei Methylsulfonylphenolen die Methode der Bromtitration unter den von uns angegebenen Bedingungen durchaus befriedigende Resultate liefert.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Bromtitration von Methyl- und Phenylsulfonylphenolen*

Verbindung	Bromverbrauch (Mol Br ₂ /Mol Substanz)		
	Nach 10 Min.	Nach 60 Min.	Berechnet
2-Methyl-4-methylsulfonylphenol	1,0	1,0	1
2-Methyl-4-phenylsulfonylphenol	0,7	0,8	1
2-Methyl-5-methylsulfonylphenol	1,5	1,8	2
2-Methyl-5-phenylsulfonylphenol	0,6	0,8	2
2-Methyl-6-phenylsulfonylphenol	0,9	0,9	1
2,4-Dimethyl-5-methylsulfonylphenol	1,0	1,0	1
2,4-Dimethyl-5-phenylsulfonylphenol	0,2	0,5	1
2,5-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol	1,0	1,0	1
2,5-Dimethyl-4-phenylsulfonylphenol	0,9	1,0	1
2,6-Dimethyl-3-methylsulfonylphenol	0,7	1,0	1
2,6-Dimethyl-3-phenylsulfonylphenol	0,0	0,0	1
2,6-Diäthyl-3-phenylsulfonylphenol	0,0	0,0	1
2,4,6-Trimethyl-3-methylsulfonylphenol	—	0,1	0
2,4,6-Trimethyl-3-phenylsulfonylphenol	—	0,1	0
2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol	—	0,0	0
3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylsulfon ..	1,1	2,0	2

Anders liegen die Verhältnisse bei den Phenylsulfonylphenolen. Hier zeigt sich, daß die Bromaufnahme in allen Fällen wesentlich langsamer verläuft als bei den entsprechenden Methylsulfonylverbindungen. Überdies erhält man nur bei jenen Verbindungen, bei denen die freie o- oder p-Stellung der Phenylsulfonylgruppe nicht benachbart ist, brauchbare Resultate. Normal reagierten nur das 2-Methyl-6-phenylsulfonylphenol und das 2,5-Dimethyl-4-phenylsulfonylphenol sowie das 3,3'-Dimethyl-4,4'-dihydroxy-diphenylsulfon.

Betrachtung von *Stuart-Kalottenmodellen* zeigt, daß die eben angeführten Befunde einzusehen sind. Bei den Verbindungen, bei denen die Phenylsulfonylgruppe benachbart zu der in Frage kommenden o- bzw. p-Stellung steht, ist diese in hohem Maße sterisch blockiert, und es ist daher nicht zu erwarten, daß die Bromierung unter den gegebenen, für eine Titration verwertbaren Reaktionsbedingungen mit ausreichender Geschwindigkeit erfolgt. Bei den oben angeführten drei Verbindungen ist eine sterische Hinderung der Bromierung nicht denkbar und diese erfolgt auch mit durchaus annehmbarer Schnelligkeit.

Bei den Methylsulfonylphenolen ist im Kalottenmodell keine wesentliche Blockierung der bromierbaren Stellungen zu erkennen.

Interessant sind die Verhältnisse beim 2-Methyl-5-phenylsulfonylphenol. Hier stehen zwei bromierbare Stellen zur Verfügung, die beide der Sulfonylfunktion benachbart sind. Das Kalottenmodell zeigt, daß die Phenylsulfonylgruppe nicht beide, sondern immer nur eine der beiden fraglichen Stellen sterisch behindern kann. Es ist daher der Eintritt eines Broms in eine dieser beiden Stellungen zu erwarten. Auch dieser Reaktionsschritt sollte langsamer verlaufen als die Bromierung einer Stelle, bei der überhaupt keine sterische Hinderung möglich erscheint, da infolge der freien Drehbarkeit um die beiden S—C-Bindungen im zeitlichen Durchschnitt beide Stellen gegenüber z. B. der bromierbaren Stelle des 2-Methyl-4-methylsulfonylphenols doch etwas blockiert sein dürften. Nach dem Eintritt des ersten Bromatoms ist, wie sich am Modell zeigt, die genannte freie Drehbarkeit beträchtlich eingeschränkt und eine weitere Bromierung äußerst erschwert. Dies steht in Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Ähnlich, aber viel schwächer ausgeprägt scheinen die Verhältnisse bei der entsprechenden Methylsulfonylverbindung zu liegen, bei der nur eine geringe Verlangsamung der Aufnahme des zweiten Broms festzustellen ist.

Mit dem von der Sulfonylfunktion ausgeübten Elektronenzug^{3,4} dürfte im Zusammenhang stehen, daß das 2,4,6-Trimethyl-3-methylsulfonylphenol und das entsprechende Phenylderivat praktisch keinen Bromverbrauch zeigen, während das 2,4,6-Trimethylphenol (Mesityl) nach *B. Smith* einen Bromverbrauch von 1,3 Äquiv. aufweist, wobei unter anderem Brom-cyclohexadienone entstehen⁵⁻⁷. Auch das 2,6-Dimethylphenol verbraucht nach *B. Smith* etwas mehr als die berechnete Menge Brom, während wir beim 2,6-Dimethyl-3-methylsulfonylphenol nur den erwarteten Verbrauch fanden und das 2,6-Dimethyl-4-methylsulfonylphenol erwartungsgemäß überhaupt kein Brom aufnahm.

Zusammenfassend sei nochmals betont, daß bei Methylsulfonylphenolen die Bromtitration zur Bestimmung freier o- und p-Stellungen durchaus befriedigende Ergebnisse zeigt und damit zur Strukturbestimmung solcher Verbindungen herangezogen werden kann. Die entsprechenden Phenylverbindungen liefern nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn die Phenylsulfonylgruppierung die bromierbare Stelle nicht sterisch behindern kann.

³ *H. H. Jaffé*, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

⁴ *H. H. Szmant* und *G. Suld*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3400 (1956).

⁵ *K. Fries* und *E. Brandes*, Ann. Chem. **542**, 48 (1939).

⁶ *G. M. Coppinger* und *T. W. Campbell*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 734 (1953).

⁷ *L. E. Forman* und *W. C. Sears*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4977 (1954).

Experimenteller Teil

Genau gewogene Mengen der Phenole (ca. 50 mg) wurden in ca. 10 ml Eisessig gelöst und dann (in nachstehender Reihenfolge) 2–4 ml konz. HCl, 0,2–0,4 ml 40proz. KBr-Lösung und 5–10 ml 0,1 n KBrO₃-Lösung zugesetzt. Die Lösungen wurden verschlossen stehen gelassen und nach der angegebenen Zeit (10 bzw. 60 Min.) 2,5–5 ml 10proz. KJ-Lösung zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung titriert.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, mit dessen Unterstützung diese Arbeit entstand, sind wir für sein Interesse und seine fördernde Kritik zu besonderem Dank verpflichtet.

Über die Einwirkung von Brom auf Benzochinolacetate

Von

E. Zbiral

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 6. Februar 1960)

Bei der Umsetzung von Brom mit dem 2-Methyl-o-benzochinolacetat wurden aus den Reaktionsprodukten 2-Methyl-6-bromphenol, 2-Methyl-4,6-dibromphenol und 2-Methyl-5,6-dibromphenol isoliert. Mit dem 4-Methyl-p-benzochinolacetat wurden als Umsetzungsprodukte folgende Substanzen gefunden: 2,6-Dibrom-4-methylphenol, 2,6-Dibrom-4-brommethylphenol und 2,5,6-Tribrom-4-methylphenol. Die genannten Phenole sind bereits in der Literatur beschrieben. Für die Entstehung der aus dem 4-Methyl-p-benzochinolacetat erhaltenen Bromphenole läßt sich eine plausible Erklärung angeben; für die aus dem 2-Methyl-o-benzochinolacetat entstandenen Bromphenole ist dies aber nur teilweise möglich.

a) Die Umsetzung von Brom mit 2-Methyl-o-benzochinolacetat

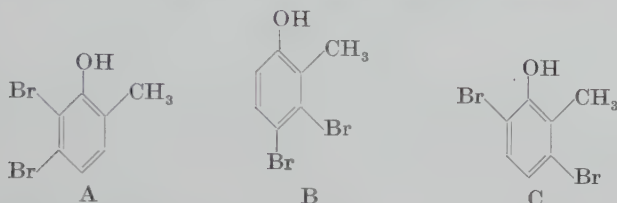
Unter den Reaktionsmöglichkeiten standen 1. die Substitution, wie sie bei den Chinonen eintritt, und 2. die Addition des Halogens zur Diskussion. Im ersteren Falle war mit Halogenchinolacetaten zu rechnen, die im Hinblick auf präparative Anwendungsmöglichkeiten einiges Interesse gehabt hätten. Es gelang nicht, Reaktionsprodukte dieses Typs zu isolieren. Im zweiten Fall war mit einer nachfolgenden Aromatisierung zu bromierten Phenolen unter Abspaltung von Essigsäure zu rechnen; eine Folgereaktion, wie sie bei der Mehrzahl der Umsetzungen der Chinolacetate zu beobachten ist^{1,2,3}.

¹ O. Polansky, E. Schinzel und F. Wessely, Mh. Chem. **87**, 24 (1956); F. Wessely und E. Zbiral, Ann. Chem. **605**, 98 (1957); F. Langer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 298 (1957); F. Wessely, E. Zbiral und E. Lahrmann, Chem. Ber. **92**, 2141 (1959); F. Langer, E. Zbiral und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 623 (1959).

² F. Langer, F. Wessely, W. Specht und P. Klezl, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

³ J. Kotlan und F. Wessely, *ibid.* **88**, 118 (1957).

Da nur ein Mol Br_2 pro Mol Chinolacetat aufgenommen wird — dies folgt aus der quantitativen Bestimmung — war bei Berücksichtigung der klassischen Regeln für die Addition von Halogen an Doppelbindungen mit folgenden Reaktionsprodukten A, B und C zu rechnen.



Die beiden zuerst angeführten Phenole sind zu erwarten, wenn das Brom an eine der beiden Doppelbindungen des 2-Methyl-o-chinolacetats addiert wird und danach Abspaltung von Essigsäure eintritt, während das dritte angeführte Isomere im Verlauf einer 1,4-Addition an das konjugierte C—C-Doppelbindungssystem entstehen kann. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab aber folgende Produkte:

Eine Substanz I, die sich durch ihren niederen Siedepunkt gegenüber den anderen Produkten auszeichnete. Sie ließ sich als 2-Methyl-6-bromphenol⁴ gaschromatographisch identifizieren. Für die Bildung dieses unerwarteten Phenols war es zunächst naheliegend, anzunehmen, daß eine „1,3-Addition“ von HBr stattgefunden habe. Am Ende der Umsetzung war nämlich immer eine mehr oder weniger große Entwicklung von HBr zu beobachten. Eine derartige formale 1,3-Additionsreaktion an die Chinolacetate konnte schon in mehreren Fällen beobachtet werden^{2,3}. Ein unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführter Versuch mit HBr in Chloroform lieferte jedoch das von einer 1,4-Addition herrührende 2-Methyl-5-bromphenol⁵. Eine Erklärung für die Entstehung von I kann daher vorläufig nicht gegeben werden.

Weiters erhielt ich eine Substanz II mit der Bruttoformel $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ und dem Schmp. 91° . Sie erwies sich als identisch mit dem 2-Methyl-5,6-dibromphenol A⁵. Die Entstehung von II entspricht den oben begründeten Erwartungen.

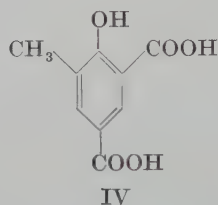
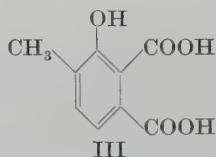
Als dritte Komponente wurde ein nicht kristallisierendes Phenolgemisch D erhalten. Auf Grund der Analyse mußten in ihm dibromierte Kresole $\text{C}_7\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ enthalten sein. Bei der katalytischen Hydrierung von D erhielt man fast quantitativ o-Kresol. Daraus war zu entnehmen, daß die relative Stellung von phenolischem Hydroxyl zu Methyl dieselbe wie in I und II war. Um die Stellung der Bromatome zu ermitteln, wurde

⁴ P. W. Robertson, J. Chem. Soc. [London] **93**, 788 (1908).

⁵ N. W. Janney, Ann. Chem. **398**, 360 (1913).

das Gemisch der Methyläther von D mit $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ umgesetzt⁶. Als Reaktionsprodukt entstand in kleiner Ausbeute E, dem auf Grund der Analyse die Summenformel $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ zukommt. Es mußte also gleichzeitig Entmethylierung eingetreten sein. Dies ist bei den eingehaltenen energischen Reaktionsbedingungen⁷ nicht verwunderlich. Über eine ganz analoge Entmethylierung wird weiter unten berichtet.

E stellte ein Gemisch von zwei Hydroxy-methyl-benzo-dinitrilen dar. Denn nach der alkalischen Verseifung konnten zwei Hydroxy-methyl-benzol-dicarbonsäuren III und IV erhalten werden.



Die eine von beiden (III) ging bei der Sublimation in ihr Anhydrid IIIa der erwarteten Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$ mit dem Schmp. $159\text{--}161^\circ$ über. IIIa gab mit FeCl_3 intensive Violettfärbung. Aus letzterer Reaktion und der Anhydridbildung sowie aus dem beschriebenen Bildungsweg ergibt sich für IIIa zwanglos die Konstitution eines 3-Hydroxy-4-methylbenzol-dicarbonsäure-(1,2)-anhydrids. IIIa ist bisher nicht, wohl aber sein Methyläther beschrieben worden⁸. Die Auffindung von IIIa, dessen Entstehung aus II zu erwarten war, bietet weiters die Gewähr dafür, daß die Dinitrildbildung ohne irgendwelche sekundäre Umlagerungsreaktionen erfolgt ist. IV sublimierte bei einer sehr viel höheren Temperatur als III. Dabei trat keine Anhydridbildung ein. Die Analyse ergab die einer Hydroxy-methylbenzol-dicarbonsäure entsprechende Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$. IV hat einen Zersp. von $290\text{--}295^\circ$. Die bereits bekannte⁹ 1-Hydroxy-2-methyl-benzol-dicarbonsäure-(4,6) vom gleichen Zersp. erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit IV. Aus der Konstitution von IV folgt, daß in D neben II ein 2-Methyl-4,6-dibrom-phenol¹⁰ enthalten ist. Dieses steht damit in einem einfachen genetischen Zusammenhang mit I, aus dem man es sich zwanglos durch Bromierung entstanden denken kann. Zur weiteren Bestätigung wurde der Methyläther des 2-Methyl-4,6-dibrom-phenols unter denselben Bedingungen wie das Methyläther-Gemisch von D in das entsprechende noch unbekannte

⁶ D. T. Mowry, Chem. Revs. **42**, 208 (1948).

⁷ Näheres dazu im Exper. Teil.

⁸ J. L. Simonsen und M. G. Rau, J. Chem. Soc. [London] **119**, 1343 (1921).

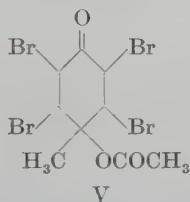
⁹ O. Jacobsen, Ann. Chem. **206**, 188 (1880).

¹⁰ Th. Zincke und A. Hedenstrom, Ann. Chem. **350**, 275 (1906).

Dinitril IVa überführt. Auch hier trat, wie schon oben berichtet, Entmethylierung ein. Bei der Verseifung dieses Dinitrils wurde IV erhalten.

b) Umsetzung von Brom
mit dem 4-Methyl-p-benzochinolacetat

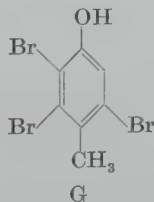
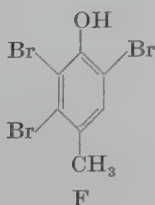
Während die Umsetzung des 2-Methyl-o-benzochinolacetats mit dem Halogen bei Zimmertemperatur langsam verläuft, erfolgt hier die Reaktion sehr rasch. Es wurden zwei Mole Brom aufgenommen. Dies entspricht einer normalen Addition des Halogens an die beiden Doppelbindungen. Man kann daher V als Zwischenprodukt annehmen; es wurde aber nicht isoliert.



Dieses primäre Reaktionsprodukt entwickelt bei 100° große Mengen Brom. Unter den bei der Aufarbeitung erhaltenen sekundären Reaktionsprodukten konnten zwei tribromierte Phenole VI und VII sowie ein dibromiertes Phenol VIII isoliert werden.

VI hatte einen Schmp. von 146—148° und ist in NaOH unlöslich¹¹. Es erwies sich als identisch mit dem schon bekannten 2,6-Dibrom-4-brom-methyl-phenol¹².

VII hatte einen Schmp. von 96—99° und ist in Alkali löslich. Demnach gibt es für die Konstitution von VII nur zwei Möglichkeiten F und G:



Formelbild G kann man ausscheiden, weil VII keine Kupplungsfähigkeit mit diazotierter Sulfanilsäure zeigt. Die unter der Formel F bereits beschriebene Substanz¹³ hat den gleichen Schmp. wie VII. Eine Mischschmelzprobe wurde nicht durchgeführt.

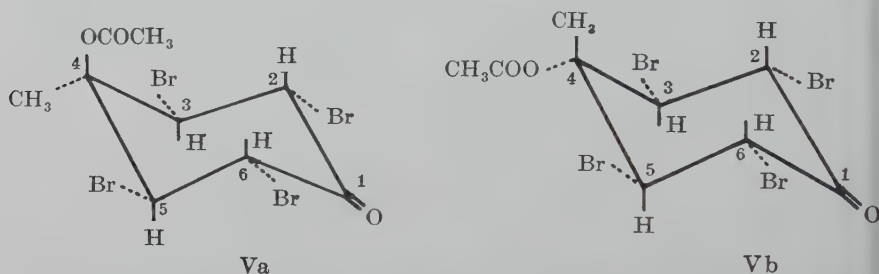
¹¹ F. C. Whitmore, Org. Chem. (2. Aufl.) 690 (1951).

¹² K. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 1883 (1903).

¹³ M. Kohn und A. Segel, Mh. Chem. **46**, 666 (1925).

VIII hat einen Schmp. von 44—45° und ist identisch mit dem schon bekannten 2,6-Dibrom-4-methyl-phenol¹⁴.

Für die Bildung dieser drei Produkte läßt sich ein verhältnismäßig einfacher Mechanismus vorschlagen. Schreibt man von V — der Bildung entsprechend — (trans-Addition des Br₂ an die beiden Doppelbindungen des 4-Methylchinolacetats) die beiden möglichen Stereoisomeren in ihren Sesselformen an, und zwar mit den Bromatomen in den äquatorialen Lagen des Sechseringes, so erhält man folgende Bilder:



An Hand dessen lassen sich mehrere Eliminierungs-Reaktionen, die zu aromatischen Endprodukten führen, diskutieren.

Unter den oben erwähnten Reaktionsbedingungen handelt es sich wohl um pyrolytische 1,2-Eliminierungs-Reaktionen. An denselben sind vorwiegend cis-ständige, also ein äquatorialer und ein polarer Substituent beteiligt¹⁵. Barton erklärt dies damit, daß nur in dieser sterischen Anordnung ein ebener „four center transition state“ möglich ist¹⁶. So ergibt sich auch ein Minimum an Aktivierungsenergie für die Eliminierung. Weiters nimmt die Abspaltungstendenz von HX in Richtung abnehmender Bindungsstärke von HX (X=H, OH, Cl, Br) zu. In untergeordnetem Ausmaße findet auch trans-Eliminierung¹⁶ statt.

Wendet man diese Überlegung auf Va und Vb an, so erhält man, vor allem wenn man die Konformation Va näher betrachtet, folgende mögliche Eliminierungsreaktionen:

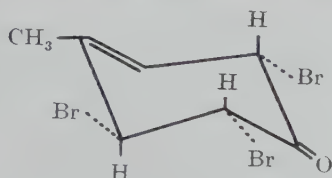
1. Trans-Eliminierung von CH₃COO und H zwischen den C-Atomen 3 und 4 einerseits und eine cis-Eliminierung zwischen dem Br am C 5 und dem H am C 6 andererseits. Als Reaktionsprodukt dieser von einer H⁺-Wanderung begleiteten, untergeordneten Reaktionsfolge resultiert VII, das in geringer Menge erhalten wurde. Eine Abspaltung von HBr zwischen dem Br am C 6 und dem H am C 5, die zu dem oben angegebenen Formelbild G führen müßte, findet offenbar infolge Verringerung der Elektronendichte am C 6 durch die Carbonylgruppe nicht statt.

¹⁴ Th. Zincke und K. Wiederhold, Ann. Chem. **320**, 205 (1902).

¹⁵ H. D. Orloff, Chem. Revs. **54**, 372 (1954).

¹⁶ D. H. R. Barton, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 2174.

2. Man muß schließlich, um die Entstehung von VI und VII zu erklären, eine cis-Eliminierung von CH_3COO am C 4 und Br am C 5 bzw. am C 3 als CH_3COOBr diskutieren. Als primäres Reaktionsprodukt einer solchen Abspaltungsreaktion ist dabei IX zu erwarten.



IX

Über CH_3COOBr und dessen Reaktivität berichten bereits *Bockemüller* und *Hoffmann* ausführlich¹⁷. Mit Hilfe von CH_3COOBr ließe sich auch die offenbar in einer Sekundärreaktion stattfindende Bromierung der Methylgruppe von IX (*Ziegler*-Bromierung in Allylstellung) erklären. In einer darauffolgenden zweiten cis-Eliminierungs-Reaktion wird wieder HBr zwischen den Br am C 5 und dem H am C 6 abgespalten. Diese einseitige Abspaltungsrichtung ist genau so, wie bereits unter 1. besprochen wurde, zu erklären. Findet letztere Eliminierung statt, nachdem bereits CH_3COOBr mit der CH_3 -Gruppe von IX reagiert hat, so resultiert VI. CH_3COOBr kann jedoch auch mit HBr unter Bildung von Br_2 reagieren. In diesem Falle erhält man VIII als Aromatisierungsprodukt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, darf ich an dieser Stelle für die Überlassung des Arbeitsgebietes bestens danken.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung des 2-Methyl-o-benzochinolacetats mit Brom

a) Quantitative Bestimmung der Bromaufnahme:

Zu einer Lösung von 3 g des Chinolacetats in 50 ml CHCl_3 , die zum Sieden erhitzt wurde, setzte ich in Portionen von $\frac{1}{2}$ bis 1 ml eine m/2 Lösung von Br_2 in CHCl_3 zu. Dabei trat zunächst langsam Entfärbung ein. Den Endpunkt stellte man an der durch 30 Min. bestehenbleibenden, ganz blaß-gelben Färbung der rückfließenden Chloroformtropfen fest. Bis dahin wurden 41,8 ml Bromlösung verbraucht, d. h. ein Mol Br_2 .

b) Untersuchung der entstehenden Reaktionsprodukte:

18 g Chinolacetat setzte man — wie oben angegeben — um. Nach etwa 1 Stde. war die Reaktion beendet. Gegen Ende der Umsetzung war immer stärkere HBr -Entwicklung festzustellen. Danach schüttelte man 3mal mit ca. 35 ml einer 10proz. Na_2CO_3 -Lösung aus und anschließend mit Wasser. Aus der Sodalösung ließen sich ca. 3 g Essigsäure isolieren, d. i. 45% d. Th.

¹⁷ *W. Bockemüller* und *F. W. Hoffmann*, *Ann. Chem.* **519**, 165 (1935).

Der braune ölige Rückstand der Chloroformlösung ergab bei der Destillation (0,15 Torr) unter Vorschalten einer Kältefalle zwei Fraktionen:

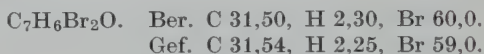
1. bei 110—120° ein leicht gelb gefärbtes, phenolisch riechendes Öl (16,5 g);
2. bei 120—150° ein zähflüssiges, gelb gefärbtes Öl von phenolischem Geruch (8,5 g).

Beide Fraktionen wurden mit *n* NaOH behandelt, wobei deutlich Zersetzungserscheinungen zu beobachten waren. Von ungelösten Anteilen filtrierte man ab und leitete in die dunkelbraun gefärbte, alkalische Lösung CO₂ so lange ein, bis die Lösung pH = 9 zeigte. Aus dem nach dem Ausäthern erhaltenen Ätherrückstand erhielt ich bei der Destillation (0,15 Torr) drei Fraktionen:

1. bei 50—70° ein leicht bewegliches, phenolisch riechendes Öl I (4 g);
2. bei 75—90° ein etwas zäherflüssiges Öl D (6,5 g);
3. bei 100—105° ein sehr zähflüssiges Öl, das zum größten Teil erstarrte (4,5 g).

Die gaschromatographische Untersuchung von I, das in Aceton gelöst aufgebracht wurde (4,2 g Hochvak. Öl F auf 15 g Celit, Ausmaße der Säule: Durchmesser = 8 mm, l = 1820 mm), zeigte bei einer Betriebstemp. von 190° einwandfrei das Vorliegen eines 2-Methyl-6-brom-phenols⁴.

Nach dem Umlösen der dritten Destillationsfraktion aus Äther/Petroläther erhielt man ein in derben weißen Nadeln kristallisierendes Produkt II mit dem Schmp. 92—93,5°.



II gab im Gemisch mit 2-Methyl-5,6-dibrom-phenol⁶ keine Depression des Schmelzpunktes.

Die gaschromatische Untersuchung von D ergab, daß II als Begleiter vorlag.

Umsetzung von 2-Methyl-o-benzochinolacetat mit HBr

2,5 g Chinolacetat wurden in 50 ml Chloroform gelöst und 45 Min. mit konz. H₂SO₄ getrocknetes HBr durchgeleitet. Danach wusch man mit Na₂CO₃-Lösung und schließlich mit Wasser. Nach dem Trocknen der CHCl₃-Lösung über NaCl und dem Verjagen des Lösungsmittels blieb ein fast zur Gänze kristallisierender Rückstand. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man weiße lange Nadeln vom Schmp. 77—78°; Schmp. des 2-Methyl-5-brom-phenols: 78°. Ausb.: 85% d. Th.

Identifizierung von D

Die katalytische Hydrierung von D wurde in alkohol. Lösung an Pd/CaCO₃ (0,5%) und Pd/C-Bimsstein (5%) durchgeführt. Als Reaktionsprodukt erhielt man fast nur o-Kresol. Nebenher ging eine geringe Menge einer kristallisierenden Substanz bei 0,1 Torr und 120—140° Badtemp. über, die im Gemisch mit 2,6-Dihydroxytoluol keine Depression des Schmelzpunktes ergab. Seine Bildung ist ohne weiteres als eine durch Säuren (HBr) und Antibasen am 2-Methyl-chinolacetat hervorgerufene Umlagerung zu erklären¹⁸.

Die Methylierung von D mit Dimethylsulfat und die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise.

¹⁸ F. Wessely und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 638 (1954).

Umsetzung des Methyläthers von D mit $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$

4 g des obigen Methyläthers löste man in 15 g Chinolin, setzte 10 mg Ammonmolybdat zu⁷ und weiters die doppelte stöchiometrische Menge von $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$. Dieses Gemisch wurde 3 Min. zum Sieden erhitzt, wobei Braunverfärbung eintrat. Das dabei entstandene halbfeste Produkt laugte man mehrmals mit je 10—15 ml kochenden Alkohols aus. Von ungelösten Anteilen wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat ließen sich beim Versetzen mit Äther (1:1) nochmals Kupfersalze ausfällen. Nach Abtrennung derselben wurde das Lösungsmittel abgedampft und der verbliebene ölige Rückstand zur Entfernung des Chinolins mit 10proz. HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Bei der Destillation des Ätherrückstandes erhielt ich zwei Fraktionen:

1. 1 g eines bei 140—150° (0,1 Torr) übergehenden Öles, das noch Halogen enthielt; es wurde nicht weiter untersucht.

2. 0,2 g eines weißen Sublimats (170—190°, 0,1 Torr). Nach Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther erhielt ich weiße Nadeln E mit einem Schmelzintervall von 165—182°.

Die Methoxylbestimmung von E verlief negativ; es war also Entmethylierung eingetreten. Die Löslichkeit von E in 10proz. NaOH wies auf die entstandene phenolische Hydroxylgruppe hin.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 18,30. Gef. N 17,71.

Verseifung von E

70 mg von E hielt man mit 15 ml 60proz. NaOH-Lösung solange am Sieden, bis kein NH_3 mehr entwich. Danach wurden 80 ml Wasser zugefügt, mit 10proz. H_2SO_4 angesäuert und über Nacht stehen gelassen. Die abgetrennten Kristalle IV wurden gesammelt und nach dem Trocknen im HV bei 230—240° (0,01 Torr) sublimiert. IV zeigte einen Schmp. von 290—294° (Zersp.) und erwies sich als identisch mit der 1-Methyl-2-hydroxy-benzol-3,5-dicarbonensäure⁹. Aus dem Filtrat erhielt ich nach mehrmaligem Ausschütteln mit Äther eine bei 190—200° (0,01 Torr) sublimierende Substanz IIIa mit dem Schmp. 159—161°; es gab mit FeCl_3 -Lösung intensive Violettverfärbung.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$. Ber. C 60,77, H 3,72. Gef. C 60,68, H 3,40.

Umsetzung von 1-Methoxy-2-methyl-4,6-dibrombenzol mit $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$

0,8 g des obigen Produktes löste man in 5 ml Chinolin und fügte 0,5 g $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ und eine Spur Ammonmolybdat zu. Es wurde die gleiche Reaktionszeit und dieselben Aufarbeitungsbedingungen wie bei D eingehalten. Ich erhielt hier ebenso bei der gleichen Temp. ein weißes Sublimat IVa, das aus Essigester/Petroläther umgefällt wurde und nochmals bei 0,001 Torr sublimiert wurde. Der Schmp. lag bei 184—191°. Beim Schmelzen tritt eine nicht näher untersuchte Veränderung ein; denn das wiedererstarre Präparat zeigt ein Schmelzintervall von 182—226°. IVa war ebenso in verd. NaOH löslich. Auf Grund der zu E analogen Darstellungsweise kommt IVa offenbar die Konstitution eines 1-Methyl-2-hydroxy-3,5-benzodinitrils zu.

Die Verseifung von IVa erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie sie oben für E angegeben sind. Ebenso wurde die Aufarbeitung ganz analog durchgeführt. Die so erhaltene Hydroxy-methylbenzoldicarbonensäure zeigte denselben Schmp. wie IV und gab im Gemisch damit keine Depression.

Bromierung des 4-Methyl-p-benzochinolacetats

a) Quantitative Bestimmung der Bromaufnahme:

0,5 g des Chinolacetats, gelöst in 60 ml CHCl_3 , verbrauchten 89 ml der Reagenslösung. Zu Beginn erfolgte die Aufnahme etwas langsamer, die Geschwindigkeit der Umsetzung stieg aber sehr stark an. Es trat leichte Erwärmung ein. Gegen Ende der Reaktion wurde zur Vervollständigung noch etwas erwärmt. Als nach 10 Min. bei tropfenweisem Zusatz der Reagenslösung keine Entfärbung der Reaktionslösung eintrat, betrachtete ich die Bromaufnahme als beendet. Aufgenommenes Br_2 : 2 Mol.

b) Präparative Umsetzung:

Eingesetzte Mengen: 8,1 g 4-Methylchinolacetat, gelöst in 100 ml CHCl_3 ; 16,0 g Brom, gelöst in 100 ml CHCl_3 .

Im Laufe von 20 Min. war die Bromzugabe beendet. Nach längerem Stehen (1 Stde.) trat HBr-Entwicklung auf. Das Lösungsmittel dampfte ich im Wasserstrahlvakuum ab. Es blieb ein zähes, leicht braun gefärbtes Öl V zurück, das beim Erwärmen auf dem Wasserbad große Mengen Br_2 abgab und nach dem Abkühlen zu einem beträchtlichen Teil kristallisierte. Die abgetrennten Kristalle löste man aus Äther/Petroläther VI um; Schmp. 146 bis 148°; Ausb. 3,5 g (20,6% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}$. Ber. C 24,38, H 1,46, Br 68,79.

Gef. C 25,00, H 1,63, Br 69,52.

VI gab im Gemisch mit 2,6-Dibrom-4-brommethyl-phenol¹⁴ keine Depression des Schmp. Die von VI abgetrennten öligen Anteile, wie auch das aus der Mutterlauge von VI erhaltene Öl wurden vereinigt und der Destillation im Hochvak. unter Vorschaltung einer Kältefalle unterworfen.

1. 100—110° stechend riechendes Öl;

2. 140—150° zähflüssiges Öl, das zum Teil kristallisierte. Darin waren noch beträchtliche Mengen von VI enthalten, die man aber nicht durch Umlösen aus Petroläther von den Begleitsubstanzen abtrennen konnte.

Die erste Destillatsfraktion ging bei der Behandlung mit 10proz. NaOH unter starker Braunfärbung zum Großteil in Lösung. Nach Einleiten von CO_2 konnte ein Phenol VIII isoliert werden, das bei 0,1 Torr und 85—100° als farbloses Öl überging. Es kristallisierte fast zur Gänze. Nach dem Umlösen aus Petroläther zeigte es den Schmp. 44—45°. Ausb. 3,2 g (24,4% d. Th.).

VII erwies sich bei der Mischprobe als identisch mit dem 2,6-Dibrom-4-methyl-phenol¹⁴. Die zweite Destillatsfraktion behandelte ich ebenso mit 10proz. NaOH. Von den ungelösten Anteilen filtrierte ich ab. Aus dem Filtrat wurde durch Einleiten von CO_2 VII abgetrennt. Nach einer Reinigung durch Sublimation im Hochvak. (90—100°) zeigte es den Schmp. 96—99°. Ausb. 1,5 g (9% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}$. Ber. C 24,38, H 1,46. Gef. C 24,60, H 1,49.

Der Schmp. des in der Literatur beschriebenen 2,5,6-Tribrom-4-methyl-phenols¹³ liegt bei 97—99°.

Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie, 2. Mitt.:

Trennung gesättigter C₈-Alkohole

Von

Dorothea Kallina und Friedrich Kuffner

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Januar 1960)

15 isomere Alkohole C₈H₁₈O, unter welchen sich normale und verzweigte, primäre, sekundäre und tertiäre befanden, und deren Siedepunkte um etwa 50° auseinanderliegen, wurden mit drei verschiedenen stationären Phasen untersucht. Gute Trennbarkeit der Isomeren hängt nicht nur von ihrer Siedepunktsdifferenz ab. In Gemischen liegen die *R_z*-Werte nicht immer genau dort, wo die der Einzelkomponenten gefunden wurden. Während in günstigen Fällen noch 6 Isomere als 6 Zacken (Schultern) nebeneinander nachgewiesen werden konnten, gaben komplexere Mischungen, z. B. aller 15 untersuchten Alkohole, maximal 10 Zacken bzw. Schultern.

In Fortführung unserer Untersuchung¹ über die Trennung der gesättigten C₅-Alkohole haben wir von den theoretisch möglichen strukturisomeren 89 C₈-Alkoholen, die im folgenden als Octylalkohole bezeichnet werden, 15 Isomere dargestellt; einer davon (XIII) kann als Gemisch von zwei Racematen vorliegen, doch wurden dafür keine Anzeichen gefunden. Die untersuchten Isomeren waren die folgenden:

	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>	<i>J</i>	<i>K</i>
I Octanol-(1)		195	C ₈	prim.	19	19	14	14	10
I 2-Aethyl-hexanol-(1), 3-Methylol-heptan		183	C ₇	prim.	14	14,5	11,6	11	7,5
I Octanol-(2)		180	C ₈	sec.	10,5	11	9	9,5	6

¹ F. Kuffner und D. Kallina, Mh. Chem. **90**, 463 (1959).

A	B	C	D	E	F	G	H	J
IV	4-Methylol-heptan, 2-n-Propyl-pentanol-(1)	179—181	C ₇	prim.	14	14,5	11,5	11
V	Octanol-(4)	176	C ₈	sec.	9,3	9,5	8	8
VI	2-Methyl-heptanol-(1), 2-Methylol-heptan	175	C ₇	prim.	12,5	12,5	9,5	9,5
VII	Octanol-(3)	173	C ₈	sec.	8,7	9,5	7,3	7,5
VIII	2-Methyl-heptanol-(5)	165—166	C ₇	sec.	7,5	8	7	7,5
IX	4-Aethyl-hexanol-(2), 3-Aethyl-hexanol-(5)	164—166	C ₆	sec.	8,2	8	7,2	7,5
X	3-Aethyl-hexanol-(4) 4-Aethyl-hexanol-(3)	162—164	C ₆	sec.	6,7	7	7	7,5
XI	3-Methyl-heptanol-(3)	161—162	C ₇	tert.	4,8	5	6	6,5
XII	2,3,4-Trimethylpentanol-(3)	156—157	C ₅	tert.	7,2	7	7	7,5
XIII	4-Methyl-heptanol-(3)	155	C ₇	sec.	7,5	8	6,8	7,5
XIV	2,2,4-Trimethyl-pentanol-(3)	152—154	C ₅	sec.	4	3,5	5,5	5,5
XV	2,2,4-Trimethyl-pentanol-(4)	146	C ₅	tert.	3,6	3	5	5

In den Kolonnen obenstehender Übersicht bedeuten: *A* eine laufende Nummer, die im Text als Kurzbezeichnung verwendet wird, *B* einen oder mehrere Namen des Isomeren, *C* den Siedepunkt, wie er vor allem im Beilstein angegeben ist, *D* die längste im Molekül vorhandene C-Kette, *E* die Art der OH-Gruppe, *F*—*K* die *R_z*-Werte (Retentionszeiten, gemessen an der Spitze der Zacke bzw. der Schulter), u. zw. *F* an der Säule mit Polyäthylenglykolfüllung für den Reinstoff, *G* für den Stoff in Gemischen; *H* und *J* für Reinstoff bzw. Stoff in Gemischen an der Ricinusölkolonne; *K* (für Reinstoff oder in Gemischen) an der Lanolinkolonne (Bedingungen s. Exper. Teil).

Die Trennung einer ähnlichen Anzahl von Isomeren haben, u. zw. bei den 17 möglichen Hexylenen, *Sullivan*, *Lotz* und *Willingham*² versucht; sie fanden dabei nur etwa fünf Zacken. Bei unseren Alkoholen war zu beachten, daß sie zwar in der Gasphase monomer, als Flüssigkeiten aber assoziiert, möglicherweise auch mischassoziiert sein würden, ferner, daß sie vielleicht in verschiedenem Maße Wasserstoffbrücken zu den (polaren) Trenn-medien ausbilden können. Dementsprechend sind bei den Octylalkoholen, abgesehen von den oft recht erheblichen Siedepunktsdifferenzen, mancherlei selektive Effekte denkbar, und tatsächlich haben wir¹ mit den acht isomeren C₅-Alkoholen recht befriedigende Trennungen erzielt; ähnliche Trennungen beschrieben *Zlatkis* und *Lovelock*³ an ihrer kapillaren Squalan-kolonne.

Nachdem wir die *R_z*-Werte der reinen Octylalkohole bestimmt hatten (Spalten *F*, *H* und *K* der obenstehenden Tabelle), wurden zunächst Isomere mit ähnlichen *R_z*-Werten in Zweiergemischen untersucht und dabei

² *L. J. Sullivan, J. R. Lotz und Ch. B. Willingham, Analyt. Chem.* **28**, 495 (1956).

³ *A. Zlatkis und J. E. Lovelock, Analyt. Chem.* **31**, 620 (1959).

gefunden, daß manche Paare nicht getrennt werden konnten, obwohl ihre Siedepunkte um etwa 8° auseinanderlagen. Umgekehrt konnten Paare mit ähnlichen Siedepunkten einwandfrei getrennt werden. Für gute Trennwirkung bewährte sich das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur der Kolonne; meist wurde etwa 30° unter dem Siedepunkte des höchstsiedenden Octylalkohols gearbeitet. Während also in homologen Reihen die Stoffe in der Reihenfolge der Siedepunkte auszutreten pflegen, ist dies bei Isomeren nicht immer der Fall. In komplizierten Gemischen machte sich (ausgenommen in der Lanolinkolonne) eine Verschiebung der R_z -Werte bemerkbar, so daß wir weniger Zacken als Mischungskomponenten fanden, z. B. im günstigsten Falle zehn Zacken (bzw. Schultern), wenn wir alle 15 Octylalkohole gemeinsam injizierten (Abb. 1).

Obwohl der von uns verwendete Apparat nicht zur präparativen Gewinnung der austretenden Stoffe eingerichtet war, konnten wir die Reinigung einiger der verwendeten Alkohole dadurch bewerkstelligen, daß wir an Stelle des eingebauten „catchpot“ eine einfache Auffangvorrichtung nach Abb. 3 anbrachten. Hierbei konnten Proben von 300–400 mg auf einmal injiziert werden.

Es konnte niemals erwartet werden, daß alle 89 Isomeren voneinander durch ihre R_z -Werte unterschieden werden könnten. Unsere Versuche zeigen aber, daß in dem praktisch wichtigeren Falle der Unterscheidung einiger weniger Isomere die Gas-Flüssigchromatographie mindestens durch Feststellung der Nichtidentität in vielen Fällen eindeutige Resultate geben kann. Die Methode ist sicher noch verbesserungsfähig, wenn einmal danach das Bedürfnis bestehen wird.

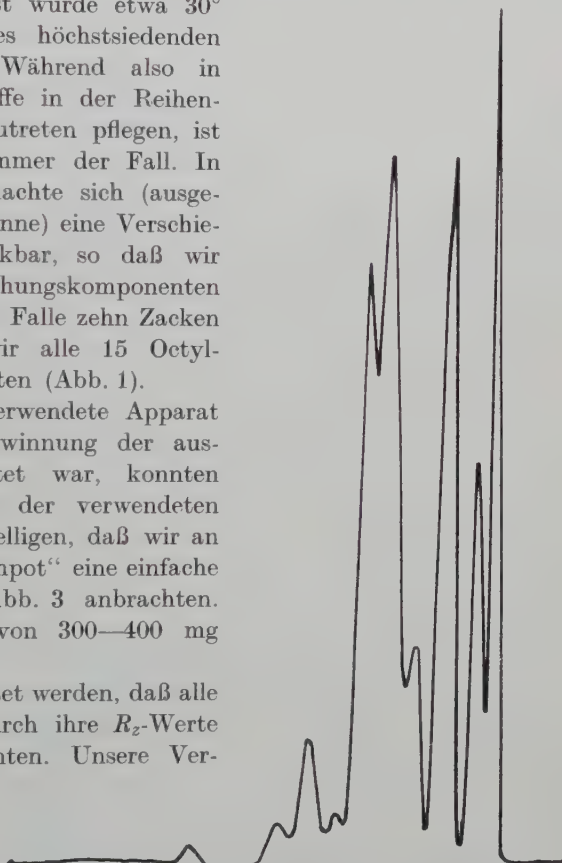


Abb. 1. Trennung von 15 Octylalkoholen an Polyäthylenglykol, Säulentemp. 163° , N_2 mit 1 l/Stde.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden mit einem VPC-Apparat der Firma Griffin & George (London; Modell Mk II) ausgeführt, bei welchem der Eingangsdruck dem Atmosphärendruck gleich ist und die Strömungsgeschwindigkeit durch Unterdruck am Detektorausgang geregelt wird. Die verwendeten Säulen haben

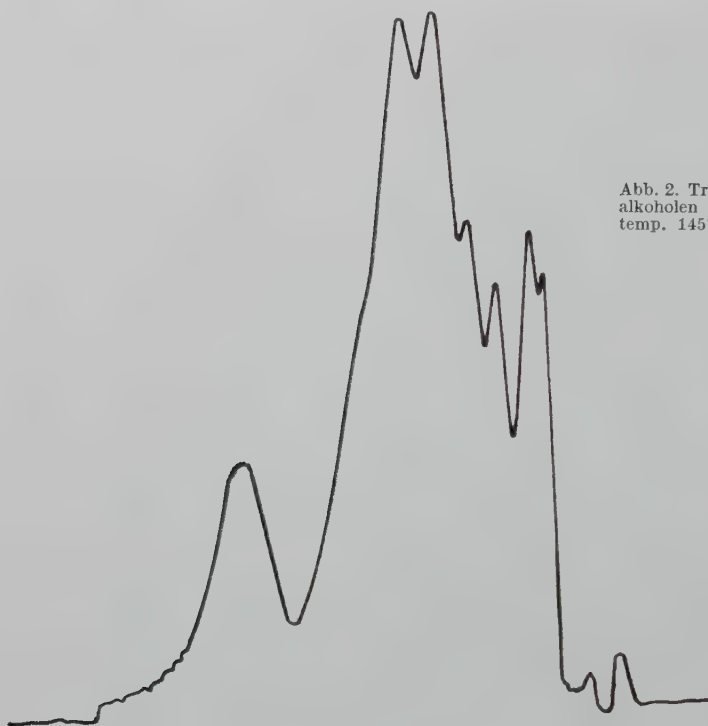


Abb. 2. Trennung von 15 Octylalkoholen an Ricinusöl. Säulentemp. 145°, N₂ mit 1,3 l/Stde.

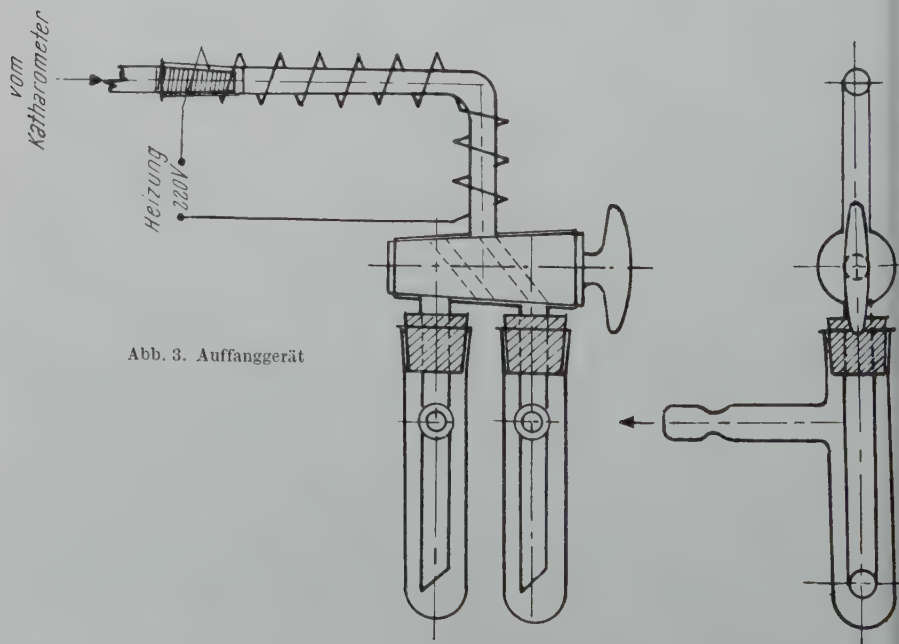


Abb. 3. Auffanggerät

bei einem Innendurchmesser von 8 mm eine Länge von 182 cm. Der Vorschub der Schreiberrolle betrug 6"/Stde. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

Die Imprägnierung des Trägers (Celit 545) mit Polyäthylenglykol (Carbowax 300, das durch Destillation von den unter 200°/2 Torr siedenden Bestandteilen befreit worden war) bzw. Ricinusöl bzw. Lanolin wurde, wie in unserer 1. Mitt. beschrieben¹, durchgeführt.

Die Polyäthylenglykol-kolonne bewährte sich hier am besten. Sie trennte bei 163° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/Stde. alle Paare von Octylalkoholen, ausgenommen II von IV und VIII von XIII, mindestens so, daß zwei Stoffe nachweisbar waren; im Gemisch von I, II, III, V, VI und VII waren alle sechs Octylalkohole erkennbar, Zumsichen von IV gab aber keine weitere Schulter mehr.

Weniger gut waren die Trennungen mit der Ricinusölkolonne, ebenfalls bei 163° und 1 l/Stde. Hier ließen sich z. B. V und IX bei gleichen Mengen nicht mehr trennen. XI, XII, XIV und XV gaben vier Zacken, Zufügen von IX ließ keine neue Schulter oder Zacke entstehen. Dagegen ließen sich wieder I, II, III, V, VI und VII nebeneinander nachweisen; V, VIII, XI und XII gaben 3 Zacken, wobei VIII von XII nicht getrennt wurde. Ein Beispiel einer Trennung an dieser Kolonne (bei welchem allerdings bei 145° mit 1,3 l/Stde. gearbeitet wurde), bietet Abb. 2; alle 15 Alkohole zeigen sich als 9 Zacken und 1 Schulter, also mit 10 erkennbaren Komponenten an.

An der Lanolinkolonne (162°, 1 l/Stde.) gaben z. B. XI, XIV und XV 3 Zacken, VIII eine 4. und V eine 5. Zacke. Dagegen fielen XII mit XIV und VI mit V zusammen, waren also in diesen Gemischen nicht nachweisbar.

Zur Darstellung von 1,2,4,5-Tetrazinen des Pyridins und des Methylendioxy-benzols

Von

F. Dallacker

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Pyridin-(2)-, Pyridin-(3)-, Pyridin-(4)- und 3,4-Methylendioxybenzo-nitril werden mit Hydrazinhydrat umgesetzt. Die entstehenden 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine lassen sich mit Salpetersäure zu 1,2,4,5-Tetrazinen oxydieren und mit n-Salzsäure in 3,5-disubstituierte 4-Amino-1,2,4-triazole umlagern.

Die Entdeckung, daß Nicotinsäureamid, Pyridin-(4)-aldehyd-thiosemicarbazon, Isonicotinsäurehydrazid¹ und andere stickstoffhaltigen Pyridinverbindungen mehr oder weniger tuberculostatische Eigenschaften zeigen, ließ vermuten, daß auch die Reaktion der Pyridin-nitrile mit Hydrazin Substanzen liefern würde, die sich durch günstige chemotherapeutische Eigenschaften auszeichnen. Im Hinblick auf diese Tatsache stellten *R. Charonnat* und *P. Fabiani*², sowie *D. D. Libman* und *R. Slack*³ 3,6-Di-[pyridyl-(4)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine und deren Oxydationsprodukte dar. Sie fanden, daß diese Verbindungen in bemerkenswerter Weise das Wachstum der Tuberkelbakterien zu hemmen in der Lage sind. Die Tetrazine gewinnen weiterhin noch an Bedeutung durch die Arbeiten und Untersuchungen, die *R. A. Carboni* und *R. V. Lindsey*⁴ mit den 3,6-Di-[polyfluoralkyl]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinen vornahmen. Sie stellten fest, daß diese auf Grund der —C=N—N=C— Anordnung in 1,4-Stellung ungesättigte Verbindungen anzulagern vermögen und unter Stickstoffverlust in substituierte Pyridazine übergehen können.

¹ *M. Lipp* und *F. Dallacker*, *Arzneimittelforsch.* **8**, 165 (1958).

² *R. Charonnat* und *P. Fabiani*, *C. r. acad. sci. Paris* **241**, 1783 (1955).

³ *D. D. Libman* und *R. Slack*, *J. Chem. Soc. [London]* **1956**, 2253.

⁴ *R. A. Carboni* und *R. V. Lindsey, Jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5793 (1958).

Die 1,2-Dihydrotetrazine sind die wichtigsten Ausgangsprodukte der Tetrazine. Sie werden erhalten durch Reaktion von Hydrazin mit Nitrilen⁵, Imidoester-hydrochloriden⁶, Thioamiden⁷, Dithioamiden⁸ und neuerdings auch mit Hexafluorpropenderivaten⁴. Außerdem fallen sie bei einer großen Anzahl von Umsetzungen des Hydrazins so z. B. mit Bis-[α -chlor-benzal]-hydrazin⁹ als Nebenprodukt an. 1,2-Dihydrotetrazine gewinnt *F. L. Scott* auch aus Triamino-guanidinnitrat und Acetyl-aceton^{10, 11}.

Während die Bildung und die Reaktionen der 3,6-Diaryl-1,2-dihydrotetrazine von mehreren Arbeitsgruppen untersucht wurden, fand ich über die entsprechenden Pyridinverbindungen mit Ausnahmen der bereits erwähnten Arbeiten^{2, 3}, die sich nur mit den Pyridin-(4)-derivaten befaßten, keine Mitteilungen.

Erfreulicherweise gehören die Pyridinnitrile durch eine große Anzahl von Veröffentlichungen und Patenten^{11, 12} zu den relativ leicht zugänglichen Verbindungen.

⁵ *K. A. Hofmann* und *O. Ehrhart*, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2731 (1912); *E. Müller* und *L. Herrdegen*, J. prakt. Chem. [2] **102**, 113 (1921); *Th. Curtius* und *A. Hess*, ebda. **125**, 40 (1930).

⁶ *A. Pinner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2126 (1893); **27**, 984 (1894); **30**, 1871 (1897); *A. Pinner* und *N. Caro*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3273 (1894); *W. J. van der Burg*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **74**, 257 (1955).

⁷ *A. Junghahn*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 312 (1898); *A. Junghahn* und *J. Bunimowicz*, ebda. **35**, 3932 (1902); *P. Chabrier* und *S. H. Renard*, C. r. acad. sci. Paris **230**, 1673 (1950).

⁸ *H. Wuyts* und *A. Lacourt*, Bull. soc. chim. Belgique **45**, 685 (1936).

⁹ *R. Stollé*, J. prakt. Chem. [2] **68**, 464 (1903); **73**, 277 (1906); *R. Stollé* und *K. Thomä*, ebda. **73**, 288 (1906); *R. Stollé* und *A. Weindel*, ebda. **74**, 3, 550 (1906).

¹⁰ *F. L. Scott*, *M. F. Cashman* und *J. Reilly*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1510 (1953); *F. L. Scott*, Angew. Chem. **69**, 506 (1957).

¹¹ *C. H. Lin*, *E. Lieber* und *J. P. Horwitz*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 427 (1954).

¹² *O. Fischer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 62 (1882); *R. Camps*, Arch. Pharmaz. **240**, 367 (1902); *H. Meyer*, Mh. Chem. **23**, 438, 900 (1902); *F. B. Laforge*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 2477 (1928); *C. Räth*, Ann. Chem. **486**, 95 (1931); *L. C. Craig*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 231 (1934); *S. M. McElvain* und *M. A. Goese*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2283 (1941); **65**, 2233 (1943); *H. Adkins*, *I. A. Wolff*, *A. Pavlic* und *E. Hutchinson*, ebda. **66**, 1293 (1944), Brit. Pat. 565 647; C. A. **40**, 5457 (1946). *C. F. Woodward*, *C. O. Badgett* und *J. H. Kaufmann*, Ind. Engn. Chem. **36**, 544 (1944); *D. G. Leis* und *B. C. Curran*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 79 (1945); *R. Jujo*, J. Pharm. Soc. Japan **66**, 21 (1946); C. A. **45**, 6200 (1951); *W. Solomon*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 934. US Pat. 2409806; C. A. **41**, 2088 (1947). *G. J. Janz*, Canad. J. Res. **25 B**, 272, 331 (1947); C. A. **41**, 6886, 6797 (1947); US Pat. 2437 938; C. A. **42**, 4204 (1948); *B. Prijs*, *A. H. Lutz* und *H. Erlenmeyer*, Helv. Chim. Acta **31**, 571 (1948); *G. J. Janz* und *P. J. Hawkins*, Nature [London] **162**, 28 (1948); US Pat. 2491 253; C. A. **45**, 4746 (1951); *J. P. Wibaut*, *A. P. de*

Bei den von mir durchgeführten Versuchen ergab sich, daß es zur Synthese der Dihydropyridazine nicht erst der Darstellung der Pyridyl-imidoäther-hydrochloride bedarf, um dann über die Amidrazone zur gewünschten Verbindung zu gelangen, sondern daß kurzes Erhitzen des Hydrochlorides des Pyridinnitriles mit Hydrazin genügt, die Dihydropyridazine in guter Ausbeute zu erhalten. Bei besonders reaktionsfähigen Nitrilen verwendet man zweckmäßigerweise eine Mischung Pyridinnitril/Pyridinnitril-hydrochlorid, z. B. im Verhältnis 1:1. Nitrile, die keine salzbildenden funktionellen Gruppen besitzen, wie z. B. das 3,4-Methylenedioxy-benzonitril, lassen sich durch kurzes Erhitzen mit einem Hydrazin/Hydrazin-hydrochlorid-gemisch glatt in die Dihydropyridazine überführen. Salze anderer Säuren zeigten nicht den gewünschten Effekt. Die Oxydierbarkeit und die IR-Aufnahmen lassen den Schluß zu, daß die nach diesem Verfahren synthetisierten Dihydropyridazine 1,2-Isomere sind.

Durch mehrstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösungen des 3,6-Di-[pyridyl-(2)]-, 3,6-Di-[pyridyl-(3)]- und des 3,6-Di-[pyridyl-(4)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazines unter Rückfluß wurden ca. 15% des Pyridyl-(3)- und ca. des Pyridyl-(4)-derivates zum Tetrazin oxydiert, wie die anschließende Aufarbeitung ergab. Die entsprechende Pyridyl-(2)-verbindung lag unverändert vor. Dieses Verhalten beruht auf einer Resonanzstabilisierung zwischen dem Dihydropyridazin- und dem Pyridin-ring, die bei Pyri-

Jonge, H. G. P. van der Voort, und P. Th. H. L. Otto, Rec. trav. chim. Pays-Bas **70**, 1054 (1951); *US Appl.* 63 432, *Official Gaz.* 644 307 (1951); *C. A.* **46**, 10195 (1952); *US Pat.* 2510 605; *C. A.* **45**, 187 (1951). *S. Fallab und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta* **34**, 488 (1951); *P. J. Hawkins und G. J. Janz, J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1790 (1952); *G. Mayurnik, A. F. Moschetto, H. S. Bloch und J. V. Scudi, Ind. Engng. Chem.* **44**, 1630 (1952); *P. C. Teague und W. A. Short, Org. Synth.* **33**, 52 (1953); *P. C. Teague, A. R. Brallentine und G. L. Rushton, J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3429 (1953). *US Pat.* 2592 123; *C. A.* **47**, 616 (1953). *Brit. Pat.* 671 763; *C. A.* **47**, 1746 (1953). *Pat. Japan* 6722 ('54); *C. A.* **50**, 1926 (1956). *E. Ochiai und M. Ikehara, Pharm. Bull. [Japan]* **2**, 247 (1954); *C. A.* **50**, 1016 (1956). *US Pat.* 2680 742; *C. A.* **49**, 6316 (1955). *P. Sensi und G. G. Gallo, Gazz. chim. ital.* **85**, 235 (1955); *C. R. Stephens, E. J. Bianco und F. J. Pilgrim, J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1701 (1955); *T. Nakashima, J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 1010 (1955); *C. A.* **50**, 4944 (1956). *Brit. Pat.* 721 905; *C. A.* **49**, 8334 (1955). *US Pat.* 2710 869; *C. A.* **49**, 11724 (1955). *H. H. Jaffé und G. O. Doak, J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4441 (1955). *Brit. Pat.* 729 013; *C. A.* **50**, 7149 (1956). *US Pat.* 2736 739; *C. A.* **50**, 10123 (1956). *Brit. Pat.* 720 513; *C. A.* **50**, 1915 (1956). *J. M. S. Jarvie, W. E. Fitzgerald und G. J. Janz, J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 978 (1956); *R. Delaby, G. Tsatsas und X. Lusinchi, C. r. acad. sci. Paris* **242**, 2644 (1956); *P. E. Gagnon, J. L. Boivin und C. Haggart, Canad. J. Chem.* **34**, 1662 (1956). *Brit. Pat.* 777 746; *C. A.* **51**, 18011 (1957). *US Pat.* 2783 266; *C. A.* **51**, 11384 (1957). *US Pat.* 2800 496; *C. A.* **51**, 17997 (1957). *T. Hirakata, S. Kubota und T. Akita, Yakugaku Zasshi* **77**, 219 (1957); *C. A.* **51**, 11341 (1957); *W. E. Feely und E. M. Beavers, J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4004 (1959).

din-(2)-verbindungen stark, bei den Pyridin-(4)-derivaten abgeschwächt und bei den Pyridin-(3)-abkömmlingen kaum feststellbar ist. Reaktionsfähige Nitrile, das sind vor allen Dingen solche, deren CN-Gruppe in α -Stellung zum Heteroatom in Heterocyclen steht, liefern also stabile Dihydropyridazine. Aus diesem Grunde ist auch die Oxydationsbeständigkeit des 3,6-Di-[thiazolyl-(2)]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazines nicht überraschend; *D. D. Libman* und *R. Slack*³ versuchten vergeblich, dieses Dihydropyridazin ins Tetrazinderivat zu überführen.

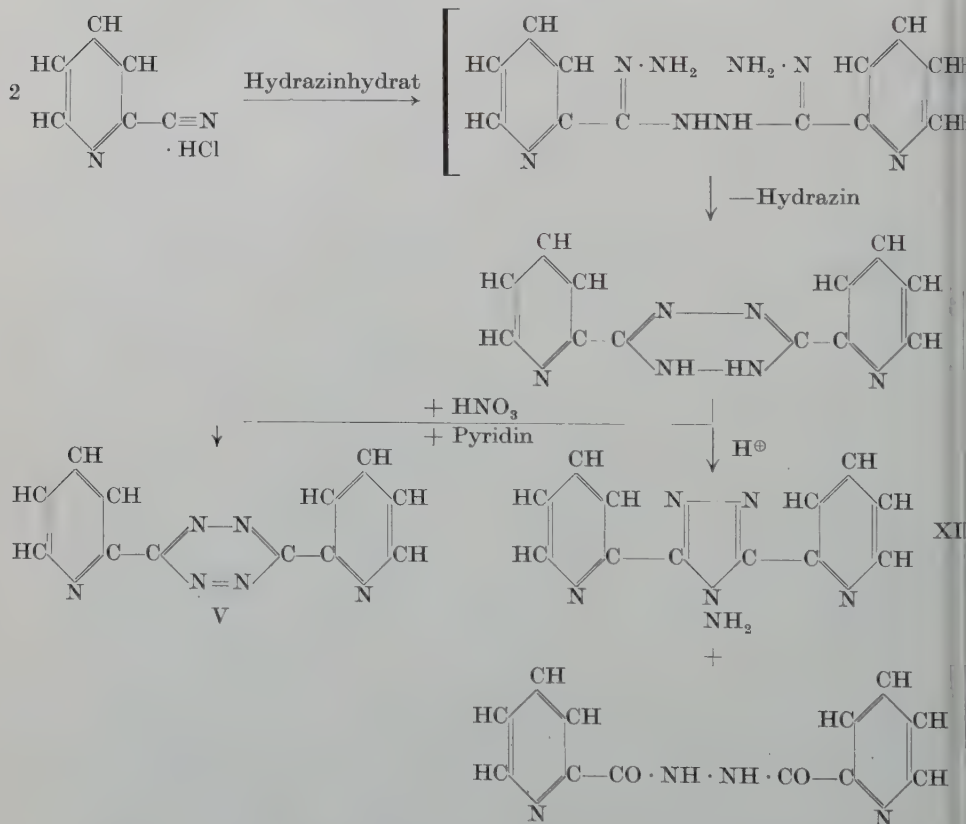
Die Oxydation vom Dihydropyridazin zum Tetrazin erfolgt durch relativ milde Oxydationsmittel¹³. Als solche sind in der Literatur Luft-sauerstoff, Isoamylnitrit, Salpetrige Säure, Brom, Eisen(III)-chlorid, Wasserstoffperoxyd, Chromsäure und auch Salpetersäure beschrieben. Die von mir dargestellten Dihydropyridazine wurden in Eisessig gelöst und tropfenweise mit 5 n Salpetersäure behandelt. Die Zugabe darf nicht zu schnell erfolgen, da andernfalls unter Stickstoffentwicklung das erhaltene Tetrazin wieder zerfällt. Noch während der Zugabe der Salpetersäure fällt das di-salpetersaure Salz des Pyridyl-tetrazines aus. Dieses kann durch Umkristallisieren aus Pyridin in die freie Base übergeführt werden. Da sowohl die Dihydro-tetrazine als auch die Tetrazine selbst zur Salzbildung zu schwache Basen sind, fällt bei der Behandlung des 3,6-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazins mit Salpetersäure sofort die sogen. freie Base, das Tetrazin selbst, an. Diese Oxydation kann auch durch Lösen des Dihydropyridazines in Dimethylsulfoxyd und Zugabe von Salzsäure verwirklicht werden.

Löst man das 3,6-Di-[thiazolyl-(2)]-1,2-dihydro-tetrazin in einem Gemisch Acetanhydrid/Eisessig (1:1) und tropft einige Kubikzentimeter konz. Salpetersäure zu, so fällt das Tetrazin nach dem Umkristallisieren aus Pyridin und Äthanol in Form tiefroter Nadeln an. Die ausführliche Beschreibung der Reaktionen des Di-thiazolyl-dihydropyridazines erfolgt in einer späteren Veröffentlichung. Mit Hilfe der IR-Spektren läßt sich die erfolgte Oxydation ausgezeichnet nachweisen. Die NH-Valenzschwingungen der beiden sek. Aminogruppen der Dihydropyridazine sind in den Spektren der Tetrazine verschwunden. Starke Absorptionsbanden im Bereich von 7,0—7,5 μ scheinen für die Tetrazine charakteristisch zu sein. Läßt man verdünnte Mineralsäuren auf Dihydropyridazine einwirken, so tritt eine Umlagerung ein. Nach früheren Anschauungen bilden sich die 1,4-isomeren Dihydropyridazine, doch schlugen andere Autoren¹⁴ als Konstitution der Reaktionsprodukte in 3,5-Stellung disubstituierte 4-Amino-1,2,4-triazole vor. Die Behandlung der 3,6-Dipyridyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine mit n Salzsäure lieferte nach der Neutralisation mit n Ammoniaklösung ein Substanzgemisch, bestehend aus

¹³ Franz. Pat. 1084020; Chem. Zbt. 1957, 14072.

¹⁴ C. Bülow und F. Weber, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1990 (1909).

3,5-Dipyridyl-4-amino-1,2,4-triazol und 1,2-Dipyridoyl-hydrazin. Da ich die beiden Substanzen durch Umkristallisieren nicht trennen konnte, erhitzte ich das Gemisch in Isopropylalkohol unter Zusatz von Raney-Nickel. Durch diese Reaktion wird das 1,2-Diacyl-hydrazin gespalten und es resultieren nach Abdestillieren des Alkohols die wasserlöslichen Pyridin-carbonsäureamide und das Amino-triazol, die durch Auswaschen mit wenig Wasser getrennt werden können. Am Beispiel des Pyridin-(2)-nitriles sei die Reaktionsfolge schematisch veranschaulicht:

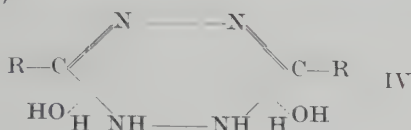


Die IR-Spektren dieser Amino-triazole zeigen eindeutig die für die primären Amine charakteristischen Absorptionsbanden.

Es findet also eine Ringverengung unter der Katalyse von Mineral-säuren, die auch die Benzidinumlagerung bewirken, statt.

Da das 3,6-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetra-zin in heißer Salzsäure unlöslich ist, verwendete ich ein Gemisch von Salzsäure/Eisessig. An Stelle des Aminotriazoles erhielt ich ein leicht zu trennendes Gemisch, bestehend aus 1,2-(3,4-Methylenedioxy-benzoyl)-

hydrazin (XVI) und 3,5-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2,4-oxadiazol (XVII).



1 n HCl

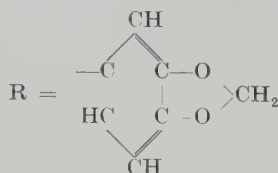
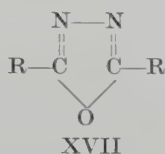
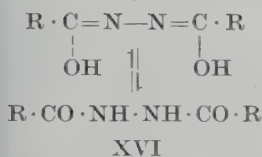
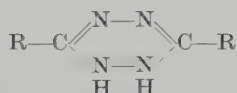
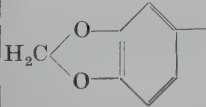


Tabelle 1. Übersicht über die dargestellten 3,6-disubst. 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine



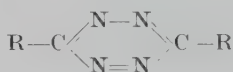
Nr.	R	Farbe	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel * (Mol.-Gew.)
I		goldgelb	IP	194,2	85,5	C ₁₂ H ₁₀ N ₆ (238,25)
II		orange	Py	235,2	46,2	
III		orange	E + W	275,5	72,4	
IV		gelb	E	242,5	51,8	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₄ (324,29)

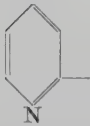
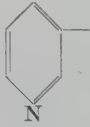
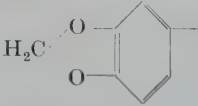
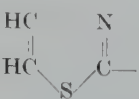
* Alle Summenformeln wurden durch C-, H- und N-Bestimmungen kontrolliert, welche einwandfrei mit der Berechnung übereinstimmten.

Die Bildung von Di-aryl-1,2,4-oxadiazolen unter diesen Bedingungen wurde auch schon von anderen Autoren beobachtet.

Die von mir dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen 1—3 aufgeführt.

Tabelle 2. Übersicht über die dargestellten 3,6-disubst. 1,2,4,5-Tetrazine

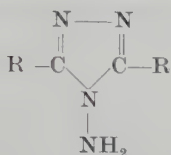


Nr.	R	Farbe	Unkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	$\lambda_{\text{max.}}$ * m μ	Summen- formel** (Mol.-Gew.)
V		blutrot	IP	224,5	81,5	296	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_6$ (236,23)
VI	Nitrat von V	hellrot	—	187,6	94,8		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}$ (362,26)
VII		blaurot	Ä	198,2	80,4	290	
VIII	Nitrat von VII	purpur	—	234,5	98,2		
IX		violett	DMF	256,8	89,4	272	
X	Nitrat von IX	hellrot	—	214,2	90,6		
XI		dunkelrot	DMF	270,5	98,5	350	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (322,27)
XII		dunkelrot	Ä	226,5	40,2	343	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_6\text{S}_2$ (248,26)

* Die UV-Aufnahmen wurden von den Äthanollösungen der Verbindungen V, VII, IX und XII gemacht. Verbindung XI in DMF.

** Alle Summenformeln wurden durch C, H-Bestimmungen, in vielen Fällen außerdem durch N-Bestimmung kontrolliert, welche mit der Berechnung einwandfrei übereinstimmten.

Tabelle 3. Übersicht über die 3,5-disubst. 4-Amino-1,2,4-triazole



Nr.	R	Farbe	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel * (Mol-Gew.)
XIII		farblos	IP	184,8	45,2	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_6$ (238,25)
XIV		farblos	IP	275,5	63,2	
XV		farblos	W	328,6 Zers.	58,4	

* Alle Summenformeln wurden durch C, H- und N-Bestimmungen kontrolliert, welche mit der Berechnung einwandfrei übereinstimmen.

Erklärung zu den Tabellen 1—3:

Ä = Äthanol, DMF = Dimethylformamid, E = Eisessig, IP = Isopropylalkohol, Py = Pyridin und W = Wasser.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

3,6-Dipyridyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine (Tab. 1): 46,8 g (0,3 Mol) Pyridinnitril-hydrochlorid (dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Nitriles) werden in einem 2 l-Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler und einem Rührer versehen ist, mit 200 cm³ 80proz. Hydrazinhydrat auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe einer Spatelspitze Raney-Ni wird das Erhitzen solange fortgesetzt, bis sich unter Aufschäumen der Kolbeninhalt zu einer rotbraunen Masse verfestigt; dies ist meist nach 10 Min. der Fall. Das Reaktionsgemisch versetzt man anschließend mit 500 cm³ Eiswasser, rührt noch einige Minuten weiter und saugt das Dihydrotetrazin ab. Aus dem Filtrat können durch Einengen noch wechselnde Mengen Dihydrotetrazin und 4-Amino-3,5-dipyridyl-1,2,4-triazol erhalten werden.

3,6-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (Tab. 1): In der beschriebenen Apparatur erhitzt man auf dem Drahtnetz ein Gemisch von 49 g (0,3 Mol) 3,4-Methylenedioxy-benzo-nitril¹⁵, 150 cm³ 80proz. Hydra-

¹⁵ R. C. Fuson, R. Gaertner und D. H. Chadwick, J. Org. Chem. **13**, 489 (1948).

zinhydrat, 23 g Hydrazin-hydrochlorid und wenig Raney-Ni unter Rückfluß. Die sich dunkel färbende Lösung schäumt nach 10—15 Min. auf und es beginnt die Kristallisation eines gelb gefärbten Produktes, des Dihydrotetrazines. Nun wird das Gemisch wieder mit 500 cm³ Wasser angerührt und abfiltriert.

3,6-Dipyridyl-1,2,4,5-tetrazine (Tab. 2): Eine Lösung von 2 g 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin in ca. 100 cm³ Eisessig versetzt man tropfenweise innerhalb von 10 Min. mit 10 cm³ 5 n Salpetersäure. Beim Abkühlen oder nach Zusatz weiterer Kubikzentimeter Salpetersäure fällt das salpetersaure Salz des Tetra-

Übersicht über die
Die Aufnahmen wurden mit dem

Schwingung	1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine				1,2,4,5-Tetrazine		
	I	II	III	IV	V	VII	IX
NH-Valenz-schwingungen:							
primäre Amine							
sekundäre Amine	3,04 m	3,10 m	3,08 m	3,03 m			
NH-Deforma-tionsschwingg.:							
primäre Amine							
sekundäre Amine	6,19 w	6,12 w	6,12 w	6,10 w			
N-N-Valenz-schwingungen:	6,30 m	6,29 m	6,28 s	6,28 s	6,33 s	6,36 s	6,30
	6,40 m	6,40 s	6,49 m	6,49 m			6,45
C=N-Valenz-schwingungen:	6,92 s	6,85 s	6,90 s	6,89 s	6,92 w	6,99 w	7,09
C—N-Schwin-gungen:	7,25 s	7,42 s	7,40 s	7,40 s	7,20 s	7,20 s	7,20
	9,00 m	8,36 m	9,30 m	7,50 s	8,85 m	8,90 m	9,00
	9,64 m	8,78 m	9,38 m	8,90 m	9,18 m		9,48
	10,05 m	9,25 m	10,05 m	10,20 m	10,05 m		10,00
		9,75 m	10,10 m				
		10,18 m					
					10,85 m	10,92 m	10,80
C—O-Schwin-gungen der Methylendioxy-phenyllderivate:				9,60 s			
				10,70 s			
CH-Wagging-schwingungen:	13,45 s	12,35 m	11,50 m	11,20 m	13,42 m	12,20 m	12,00
			12,02 s	11,60 m			
				12,20 m			
Weitere Absorp-tionsbanden:		14,15 s	13,10 m	14,50 m	13,62 m	14,25 s	13,95

zines aus, das mit wenig Alkohol gewaschen und ohne weitere Reinigung analysiert wurde. Durch Umkristallisation der Salze aus Pyridin werden die freien Basen erhalten.

3,6-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2,4,5-tetrazin (Tab. 2): a) 2 g Dihydro-tetrazin werden in 100 cm³ Eisessig gelöst und mit 10 cm³ 5 n-Salpetersäure behandelt. Das Tetrazin fällt unmittelbar nach der Salpetersäurezugabe in Form roter Kristalle aus. b) 2 g Dihydrotetrazin löst man in 20 cm³ heißem Dimethylsulfoxyd und setzt dieser Lösung 10 cm³ konz. Salzsäure zu. Die Tetrazinbildung tritt augenblicklich ein.

IR-Spektren

Leitz-Gerät (NaCl-Prisma) gemacht

1,2,4,5-Tetrazine		4-Amino-1,2,4-triazole			XVII	Bemerkungen
XI	XII	XIII	XIV	XV		
		3,09 m 3,15 m	3,03 m 3,16 m	3,04 m 3,16 m		Außerdem sind in den Spektren der 3,4-Methylenedioxy-Derivate IV, XI und XVII die für sie charakteristischen Banden bei 3,40 μ , 6,15 μ , 6,65 μ und 7,77 μ zu finden.
		6,12 w	6,12 m 6,28 m	6,11 m		
22 w		6,32 s 6,42 m	6,38 s	6,25 s 6,45 m	6,40 m 6,45 m	Verbindungen: I, II, III, V, XIII und XIV Schichtdicke: 2 mg/1g KBr Registrierdauer: 0,75 Min/ μ Spaltprogramm: 4
89 s	6,65 s	6,82 m	6,85 m	6,89 m	6,90 s	
19 s	7,05 s	7,00 m	7,05 m	7,05 m		
55 m	9,25 s 9,70 s		9,72 m	9,35 w	8,98 m 9,30 m 10,30 m	Verbindungen: IV, IX, XI, XII und XV Schichtdicke: 3 mg/1g KBr
65 s 90 s	10,85 m		10,85 m	10,65 m	7,95 s 8,05 s 9,60 s 10,70 s	Verbindung: VII Schichtdicke: 2 mg/1g KBr Spaltprogramm: 5
58 m 15 m	12,60 m	13,55 m	12,25 s	12,00 s	11,53 m 12,08 m	Verbindung XVII Schichtdicke: 3 mg/1g KBr Spaltprogramm: 4,5
30 m 38 m	13,06 m		13,55 m 14,50 m	13,95 s	13,58 s	Lage der Absorptionsbanden ist in μ angegeben.

3,5-Di-pyridyl-4-amino-1,2,4-triazole (Tab. 3): Man behandelt 10 g 3,6-Di-pyridyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin mit 200 cm³ n HCl und erhitzt die dunkel gefärbte Lösung bis zur Farbaufhellung. Die Umlagerung ist nach 12—15 Min. beendet. Den Kolbeninhalt macht man durch Zugabe von n NH₃-Lösung schwach alkalisch, filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht es mit wenig Wasser. Das so erhaltene Rohprodukt löst man in 3 l Isopropylalkohol, setzt ca. 50 g Raney-Ni zu und erhitzt diese Lösung unter Rühren 5—6 Stdn. am Rückflußkühler. Im Anschluß daran entfernt man den Katalysator, engt das Filtrat vollkommen ein und saugt das ausgefallene Aminotriazol, das mit 20 cm³ Wasser gewaschen wird, ab.

1,2-Di-[3,4-methylenedioxy-benzoyl]-hydrazin (XVI) und *3,5-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2,4-oxadiazol* (XVII): 8 g 3,6-Di-[3,4-methylenedioxy-phenyl]-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin werden in 300 cm³ siedendem Eisessig gelöst und nach Zugabe von 100 cm³ n HCl bis zur Farbaufhellung (ca. 10 Min.) unter Rückfluß erhitzt. Anschließend engte ich den Kolbeninhalt unter vermindertem Druck ein, kristallisierte den Rückstand aus Dimethylformamid um und erhielt nach weiterem Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel das Oxadiazol XVII in Form farbloser Nadeln vom Schmp 242,8° in einer Ausb. von 15% d. Th.

C₁₆H₁₀N₂O₅. Ber. C 61,94, H 3,25. Gef. C 62,02, H 3,10.

Die dimethylformamidhaltigen Filtrate wurden unter vermindertem Druck vollkommen eingeeengt und die zurückbleibende Substanz durch Umkristallisieren aus einem Gemisch Eisessig/Wasser 1:1 gereinigt. Schwach rosa gefärbtes Produkt vom Schmp 234,5°; Ausb. 24% d. Th.

C₁₆H₁₂N₂O₆. Ber. C 58,55, H 3,69. Gef. C 58,29, H 3,64.

Vanadinorganische Verbindungen, 2. Mitt.^{1,2}

Von

R. Riemschneider, O. Goehring und M. Krüger³

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 16. Februar 1960)

Nachdem es gelungen war, Cyclopentadienyl-metall-tricarbonyl^{1,4} (I a) und Aromatenkomplexe von Metallen, wie $R \cdot C_6H_5 \cdot Cr(CO)_3$ (II: $R = H, CH_3$ oder C_2H_5)^{1,5,6}, der *Friedel-Crafts*schen Reaktion zu unterwerfen, prüften wir die Frage, ob auch Di- und Tetracarbonylverbindungen von Cyclopentadienyl-Metallkomplexen⁷ dieser Reaktion zugänglich sind. Als Carbonylverbindungen wurden verwendet: Das blaßgelbe Cyclopentadienyl-vanadium-tetracarbonyl vom Schmp. 139° (I c), sein Methylhomologes I d und das dunkelrote Cyclopentadienyl-kobalt-dicarbonyl vom Sdp.₂₀: $71-73^\circ$ (I b).

I c und I d sind verhältnismäßig leicht mit Acetyl- und Propionylchlorid zur Umsetzung zu bringen, indem 0,01 Mol $C_5H_5V(CO)_4$ bzw. $CH_3 \cdot C_5H_4V(CO)_4$ und 0,022 Mol Acylchlorid bei Zimmertemp. in Stickstoffatmosphäre nach und nach zu 0,012 Mol $AlCl_3$ in CS_2 gegeben werden. Nach 3stdg. Rühren lassen sich aus den in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsprodukten I e bzw. I f durch mehrfache Sublimation im guten Vak. und Chromatographieren (zur Abtrennung von unverändertem

¹ 1. Mitt.: Bundes-Pat. Anm. R 23 693 IV b/12 o vom 15. 7. 1958.

² Zgl. 12. Mitt. der Reihe „Acylderivate cyclischer Verbindungen“. 11., 10. und 6. Mitt., Mh. Chem. **90**, 924, 658, 571 (1959).

³ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

⁴ Z. Naturforschg. **14 b**, 348 (1959) und Chem. Ber. **92**, 3208 (1959). Weitere Zitate in Fußnote 7—9 der zuletzt genannten Arbeit.

⁵ R. Riemschneider, O. Becker und K. Franz, Mh. Chem. **90**, 571 (1959).

⁶ R. Ercoli, F. Calderazzo und E. Mantica, Chim. e Ind. [Milano] **41**, 405 (1959).

⁷ T. S. Piper, F. A. Cotton und G. Wilkinson, J. Inorgan. Nuclear Chem. **1**, 165 (1955).

Ausgangsmaterial) als orangefarbene Kristalle erhalten; Ausb. ca. 10%. I e schmilzt bei 100°, I f ab 45° (aus Hexan). I g und I h konnten unter entsprechenden Versuchsbedingungen bisher nur als Öle isoliert werden.

Zur Vanadinbestimmung wurden die Verbindungen I c—h mit verd. HNO₃ aufgeschlossen, wie für manganorganische Verbindungen vom Typ I a an anderer Stelle⁸ beschrieben worden ist. — Hinsichtlich der Durchführung der Versuche sei auf die Acylierungsvorschriften für I a⁴, II⁵ und (C₅H₅)₂Os⁹ verwiesen. Beim Chromatographieren der Lösungen von I e—h an Aluminiumoxyd sind Licht und Sauerstoff möglichst auszuschließen.

R-cyclopentadienyl-Me(CO) _n							
	Me	n	R	% V		% CO ⁸	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I a	Mn	3	H, CH ₃ oder C ₂ H ₅	—	—		
I b	Co	2	H	—	—		
I c	V	4	H	22,4	22,5	49,1	48,2
I d	V	4	CH ₃	21,1	20,8	46,3	45,8
I e	V	4	COCH ₃	18,9	18,6	41,5	40,9
I f	V	4	COC ₂ H ₅	18,0	17,3	39,4	38,8
I g	V	4	CH ₃ und COCH ₃	18,0	17,8	39,4	40,2
I h	V	4	CH ₃ und COC ₂ H ₅	17,1	17,4	37,6	37,9

Die bisherigen Acylierungsversuche von I b haben nicht zu den gewünschten Produkten geführt, wahrscheinlich weil I b schon von HCl angegriffen wird: $2 \text{ I b} + 2 \text{ HCl} \rightarrow 2 \text{ C}_5\text{H}_6 + \text{„}[\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2]\text{“}$ usw. Experimentelle Beweise sind: CO-Entwicklung und Bildung von CoCl₂, Dicyclopentadien und Cyclopenten. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen bestens gedankt.

⁸ R. Riemschneider und K. Petzoldt, Z. analyt. Chem. (im Druck).

⁹ 10. Mitt., l. c. Fußnote 2.

Über die roten Anile, 3. Mitt.¹

Darstellung von α -(p-Dimethylaminophenylimino)- β -keto- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-bromdiphenyl-(6)]-valeriansäurenitril

Von

J. Michalský und M. Smrž

Aus dem Institut für Organische Chemie der Masaryk-Universität
in Brünn

(Eingegangen am 22. Februar 1960)

Nach dem α -Ketocarbonsäureaufbauverfahren von F. Kröhnke² wurde aus der β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-bromdiphenyl-(6)]-propionsäure das α -(p-Dimethylaminophenylimino)- β -keto- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-valeriansäurenitril (VIII) aufgebaut, das zu der α -Keto- γ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-buttersäure gespalten werden konnte. Für die β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-propionsäure wurde eine neue Darstellungsmethode ausgearbeitet.

In Anlehnung an die Idee von Barton und Cook³ und Tarbell⁴, aus dem β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-propionsäurechlorid das Tetramethoxy-brom-dibenzcycloheptadienon und weiter Colchinolmethyläther aufzubauen, sind wir im Begriff, durch intramolekularen Ring-schluß von α -Keto- γ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-buttersäure (IX) zu der Tetramethoxy-brom-dibenzcycloheptatrien-carbonsäure zu gelangen. Auf Grund der in den vorangehenden Mitteilungen^{1, 5}

¹ 2. Mitt.: J. Michalský und M. Smrž, Mh. Chem. **90**, 458 (1959).

² F. Kröhnke, Chem. Ber. **80**, 298 (1947).

³ N. Barton, J. W. Cook, J. D. Loudon und L. MacMillan, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2314 (1948).

⁴ H. R. Frank, P. E. Fanta und D. S. Tarbell, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2314 (1948). H. T. Huang, D. S. Tarbell und H. R. V. Arnstein, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4181 (1948).

⁵ J. Michalský und L. Sadílek, Mh. Chem. **90**, 171 (1959).

dieser Reihe erzielten Versuchsergebnisse konnte nun auch das für die geplante Synthese erforderliche α -(p-Dimethylaminophenylimino)- β -keto- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-valeriansäurenitril (VIII) dargestellt werden. Durch saure Spaltung dieses Nitrils wurde die entsprechende α -Keto-säure (IX) zugänglich gemacht.

Die als Ausgangsmaterial zur Synthese des Nitrils (VIII) benötigte β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-diphenyl-(6)]-propionsäure (IV) wurde früher auf zwei verschiedenen Wegen^{3, 4} dargestellt, nämlich durch die Kondensation des 3,4,5-Trimethoxy-2-(p-methoxyphenyl)-benzaldehyds mit Malonsäure, nachträgliche Decarboxylierung und Hydrierung der Doppelbindung einerseits³ und durch den Umsatz des β -(3,4,5-Trimethoxy-2-jod-phenyl)-propionsäureesters mit p-Jod-anisol nach *Ullmann* andererseits⁴. Da uns größere Mengen von β -(3,4,5-Trimethoxy-2-jod-phenyl)-propionsäure zur Verfügung standen, haben wir zuerst versucht, die Säure IV nach den Angaben von *Tarbell* und Mitarb.⁴ aufzubauen. Trotz strengem Einhalten der angegebenen Reaktionsbedingungen waren wir jedoch nicht imstande, aus dem Reaktionsgemisch neben den Ausgangssubstanzen und dem p,p'-Di-anisyl die gewünschte Säure IV zu isolieren, obwohl es den genannten Autoren gelungen sein soll, diese Säure in 55proz. Ausbeute zu gewinnen. Auch verschiedenartige Abwandlungen der Reaktionsbedingungen führten nicht zum Ziel.

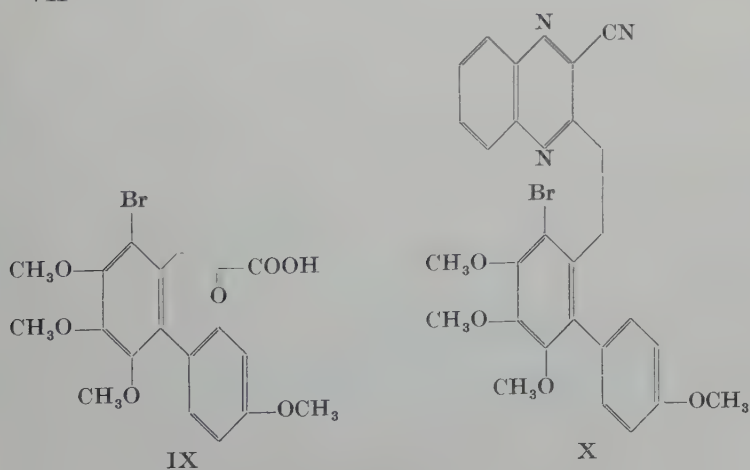
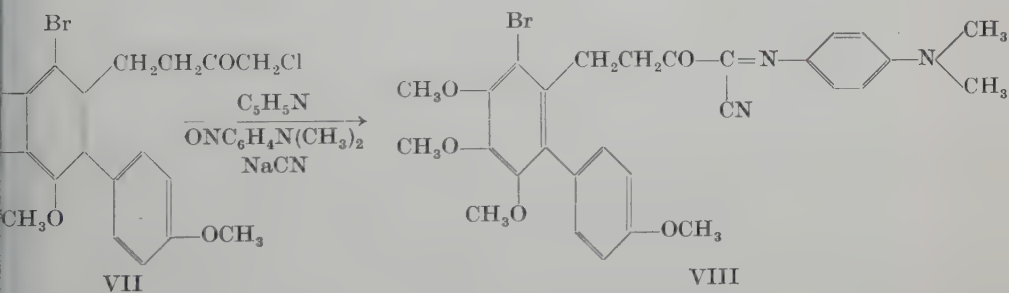
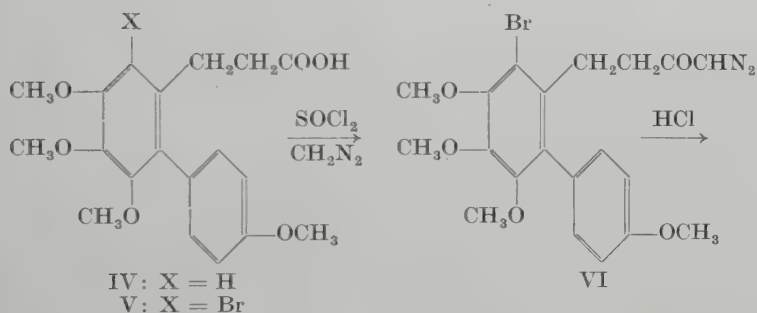
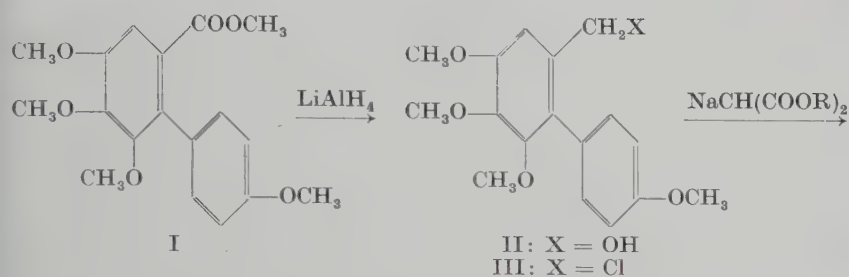
Wir schlugen daher einen anderen, zum Aufbau der Propionsäurekette oft benutzten Weg ein. Der durch die *Ullmann*-Reaktion von 3,4,5-Trimethoxy-2-brom-benzoesäuremethylester⁶⁻⁸ und p-Jodanisol leicht zugängliche 2,3,4,4'-Tetramethoxy-diphenyl-(6)-carbonsäuremethylester⁴ (I) wurde mit LiAlH_4 zum Carbinol II reduziert, das als 3,5-Dinitrobenzoat charakterisiert wurde. Durch die Einwirkung von SOCl_2 in Benzol wurde das Carbinol zum 3,4,5-Trimethoxy-2-(p-methoxy-phenyl)-benzylchlorid (III) umgewandelt, das weiter, ohne isoliert zu werden, durch Kondensation mit Natriummalonsäurediäthylester, nachfolgende Verseifung und partielle Decarboxylierung des Kondensationsproduktes in die β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-diphenyl-(6)]-propionsäure (IV) übergeführt werden konnte. Ohne zuvor gereinigt zu werden, wurde diese Säure direkt bromiert. Die β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-propionsäure (V) zeigte nach dem Umlösen aus verd. Äthanol in Übereinstimmung mit den Literaturangaben^{3, 4} den Schmp. 169—170°.

Aus der β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-propionsäure wurde in üblicher Weise über das Diazomethyl- β -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-äthyl-keton (VI) durch dessen Behandlung mit Chlorwasserstoff das Chlormethylketon VII dargestellt. Das aus dem

⁶ K. Feist und G. L. Dschu, Festschrift für A. Tschirch, Leipzig 1926, S. 23 ff.

⁷ E. C. Horning und J. A. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2107 (1952).

⁸ K. Friedrich und H. Mirbach, Chem. Ber. **89**, 2574 (1959).



Chlormethylketon gewonnene Pyridiniumsalz konnte durch simultane Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin und NaCN in ausgezeichneter Ausbeute in das α -(p-Dimethylaminophenylimino)- β -keto- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-valeriansäurenitril (VIII) übergeführt werden. Die Kondensation des bei der Spaltung von VIII in Eisessig entstehenden labilen α , β -Diketo- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-valeriansäurenitrils mit o-Phenylendiamin führte zu dem Chinoxalinderivat X. Dieser Umstand deutet darauf hin, daß die saure Spaltung des roten Anils VIII normal zu der α -Keto- γ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-buttersäure (IX) läuft^{2, 5}. Über diese α -Keto-säure und über die bevorstehenden Ringschlußversuche wird in einer nachfolgenden Mitteilung berichtet.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Boëtius*-Block bestimmt.

3,4,5-Trimethoxy-2-brom-benzoesäure: Zu der Lösung von 42,4 g 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure in 250 ml Eisessig wurden unter Wasserkühlung 38 g Brom (12 ml) in 50 ml Eisessig zugetropft. Nach 2stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml konz. Kaliumsulfatlösung versetzt und danach mit 3 l Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Säure wurde abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 151 bis 152°. *Friedrich* und *Mirbach*⁸ geben den Schmp. 149,5—150,5° (Wasser). Ausb. 38,2 g (65,4% d. Th.).

$C_{10}H_{11}BrO_5$ (291,1). Ber. C 41,26, H 3,81. Gef. C 41,66, H 4,02.

2,3,4,4'-Tetramethoxy-diphenyl-(6)-carbonsäure: 10 g 3,4,5-Trimethoxy-2-brom-benzoesäuremethylester (aus der obigen Säure durch Diazomethaneinwirkung dargestellt), 35 g p-Jodanisol und 25 g Kupfer (bereitet nach *Gore* und *Hughes*⁹) wurden innig vermischt und im Metallbad auf 250—260° erhitzt. Nachdem etwa 15 Min. intensiv gerührt wurde und das Reaktionsgemisch zähe geworden ist, wurde die Temp. auf 270° erhöht. Nach 20 Min. wurde das Erhitzen unterbrochen, das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Auszügen wurde Benzol im Vak. entfernt, der Rückstand mit 10 g NaOH in 200 ml Methanol übergossen und die Lösung 3 Stdn. lang auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden dem Reaktionsgemisch 200 ml Wasser zugefügt und das ausgeschiedene überschüssige p-Jodanisol zusammen mit p,p'-Dianisyl abgetrennt. Die verbleibende Lösung wurde nach Abdampfen des Methanols mit Äther gründlich durchgeschüttelt und dann mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Das Gemisch von Tetramethoxy-diphenylcarbonsäure und Hexamethoxy-diphensäure wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die 2,3,4,4'-Tetramethoxy-diphenyl-(6)-carbonsäure wurde aus dem Gemisch durch Extraktion mit heißem Benzol abgetrennt. Der zurückbleibende Rückstand schmolz nach dem Umlösen aus Äthanol bei 250—251°⁴ und konnte somit als die 4,5,6,4',5',6'-Hexamethoxy-diphensäure identifiziert werden. Die Benzollösung wurde dann zur Trockne abgedampft und der Rückstand aus

⁹ *P. H. Gore* und *G. K. Hughes*, J. Chem. Soc. [London], **1959**, 1615.

verd. Äthanol umkristallisiert. Die Säure zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben von Tarbell und Mitarb.⁴ den Doppelschmelzpunkt 163—164° und 173—174°. Ausb. 3,9 g (37,5% d. Th.).

$C_{17}H_{18}O_6$ (318,3). Ber. C 64,14, H 5,70. Gef. C 64,55, H 5,34.

2,3,4,4'-Tetramethoxy-diphenyl-(6)-carbonsäuremethylester (I): Dieser Ester wurde aus der oben beschriebenen Säure durch Einwirkung von Diazomethan dargestellt. Er bildet farblose Kristalle, die aus Methanol umgelöst, bei 82—83° schmolzen. In der Literatur werden die Schmelzpunkte 74°³ bzw. 83°⁴ angegeben.

$C_{18}H_{20}O_6$ (332,4). Ber. C 65,05, H 6,06. Gef. C 65,72, H 6,20.

3,4,5-Trimethoxy-2-(p-methoxyphenyl)-benzylalkohol (II): Zu einer Suspension von 0,55 g $LiAlH_4$ in 30 ml absol. Äther wurde unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß die Lösung von 4 g I in 50 ml absol. Äther binnen 20 Min. eingetragen. Die entstandene feste Masse wurde vorsichtig zuerst mit 10 ml eiskaltem Wasser und nach dem Abtrennen der äther. Lösung noch mit 100 ml 10proz. H_2SO_4 zerlegt. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers konnte das Carbinol als farbloses Öl in einer Ausb. von 3,7 g (93% d. Th.) gefaßt und in Form des 3,5-Dinitrobenzoates (Schmp. 150—150,5°) charakterisiert werden.

$C_{24}H_{22}N_2O_{10}$ (498,5). Ber. C 57,83, H 4,45, N 5,62.
Gef. C 57,63, H 4,73, N 5,64.

3,4,5-Trimethoxy-benzylchlorid: Die Lösung von 9,4 g 3,4,5-Trimethoxybenzylalkohol¹⁰ in 100 ml absol. Benzol wurde unter Rühren und Kühlen mit 10 ml Thionylchlorid in 50 ml absol. Benzol versetzt. Nach 12stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde Benzol mit überschüssigem Thionylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert und der kristalline Rückstand aus Äther-Petroläther umgelöst. 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid bildet Blättchen vom Schmp. 60—62°¹⁰. Ausb. 7,5 g (80% d. Th.).

$C_{10}H_{13}ClO_3$ (216,7). Ber. C 55,43, H 6,05, Cl 16,36.
Gef. C 55,56, H 5,90, Cl 16,05.

3,4,5-Trimethoxy-2-(p-methoxyphenyl)-benzylchlorid: Dieses Präparat wurde aus II analog dem 3,4,5-Trimethoxybenzylchlorid dargestellt und in rohem Zustand weiterverarbeitet. Ausb. 83% d. Th.

β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-propionsäure (V): Aus 0,5 g Na und 10 ml absol. Äthanol dargestelltes Natriumäthylat wurde nach Abdestillieren des Äthanolüberschusses mit 3,2 ml Malonester in 25 ml absol. Benzol übergossen und das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der Zugabe von 5 g 3,4,5-Trimethoxy-2-(p-methoxyphenyl)-benzylchlorid in 50 ml absol. Benzol wurde das Kochen weitere 20 Stdn. fortgesetzt, das ausgeschiedene NaCl abgetrennt, Benzol im Vak. entfernt und der Rückstand 3 Stdn. lang mit alkohol. NaOH hydrolysiert. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde die Lösung mit verd. H_2SO_4 angesäuert und das ausgeschiedene Produkt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten

¹⁰ M. U. Tsao, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5495 (1951).

Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und der Äther verjagt. Der ölige Rückstand wurde zwecks partieller Decarboxylierung 2 Stdn. auf $170\text{--}180^\circ$ im Vak. (10 mm) erhitzt, dann in 10 ml Eisessig aufgenommen und mit 2,5 g Brom in 10 ml Eisessig behandelt. Nach 2stdg. Stehen bei $0\text{--}5^\circ$ wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und die Säure V in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde mit Kaliumbisulfit-Lösung und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das nach Verjagen des Äthers verbleibende Öl kristallisierte nach einigem Stehen. Nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol (Aktiv-Kohle) bildet die Säure V farblose Prismen vom Schmp. $169\text{--}171^\circ$. Ausb. 3,7 g (56% d. Th., bezogen auf III).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{BrO}_6$ (425,3). Ber. C 53,66, H 4,97.
Gef. C 53,54, C 53,80, H 5,10, H 5,23.

1-Chlor-4-[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-butanon-(2) (VII): 200 mg der β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-propionsäure wurden mit 0,25 ml SOCl_2 in 5 ml absol. Benzol 3 Stdn. auf 70° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das ölige Säurechlorid, in 5 ml Äther gelöst, langsam und unter stetem Umrühren zu einer auf -25° abgekühlten äther. Diazomethanolösung (aus 1 g Nitrosomethylharnstoff) zugetropft. Nach 12stdg. Stehen im Eisschrank wurde durch die filtrierte Lösung des Diazoketons VI Chlorwasserstoff in dünnem Strom geleitet, bis die Gasentwicklung nachließ. Nach einigem Stehen wurde die äther. Lösung gründlich mit Wasser gewaschen, der Äther getrocknet und abdestilliert. Das Chlormethylketon VII bildete weiße Nadeln, die, aus Methanol umgelöst, bei $105\text{--}106^\circ$ schmolzen. Ausb. 190 mg (88% d. Th.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BrClO}_5$ (457,8). Ber. C 52,48, H 4,84. Gef. C 52,94, H 5,16.

α -(p-Dimethylaminophenylimino)- β -keto- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-valeriansäurenitril (VIII): Aus 150 mg des Chlormethylketons VII dargestelltes Pyridiniumsalz wurde mit den vereinigten auf 40° erhitzten Lösungen von 50 mg p-Nitrosodimethylanilin in 1 ml Äthanol und 35 mg NaCN in 0,5 ml Wasser übergossen. Aus der blutroten Lösung schied sich ein dicker Kristallbrei roter Nadelchen aus, die abgesaugt, gut mit Äthanol gespült und aus Benzol-Äthanol-Gemisch umkristallisiert wurden. Das Anil VIII bildet orangerote Nadelchen vom Schmp. $148,5\text{--}149,5^\circ$. Ausb. 160 mg (84% d. Th.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{BrN}_3\text{O}_5$ (580,5). Ber. C 60,00, H 5,21, N 7,24.
Gef. C 59,56, H 5,63, N 7,18,
C 60,35, H 5,40, N 7,32.

2 β -[2,3,4,4'-Tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-äthyl-chinoxalin-(3)-carbonsäurenitril (X): 20 mg von VIII wurden zusammen mit der äquivalenten Menge o-Phenylendiamin in 2 ml Eisessig solange auf siedendem Wasserbad erhitzt, bis sich die Lösung entfärbte (etwa 10 Min.). Nach dem Abkühlen begann die Kristallabscheidung, die durch Wasserezugabe (2 ml) vervollständigt wurde. Nach dem Umlösen aus Äthanol kristallisiert das Chinoxalinderivat X in Blättchen vom Schmp. $213\text{--}215^\circ$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}_4$ (534,4). Ber. N 7,87, Gef. N 7,76.

Ein Beitrag zum Dreistoff: Molybdän-Aluminium-Silizium

Von

H. Nowotny und C. Brukl

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1960)

Aus den Komponenten erschmolzene Mo-Al-Si-Legierungen werden in einem ausgedehnten Konzentrationsgebiet röntgenographisch untersucht. Es besteht eine lückenlose Mischreihe zwischen Mo_3Al und Mo_3Si . In Mo_5Si_3 (T 1) kann Silizium bis etwa zu einem Drittel durch Aluminium ersetzt werden. MoSi_2 nimmt nur geringe Mengen an Aluminium auf bis etwa zu Al/Si 0,05. Als ternäre Phase tritt die schon früher beobachtete Kristallart $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ mit CrSi_2 -Typ in einem ausgedehnten Bereich bis zur Zusammensetzung MoSiAl auf. Diese Mischphasen sind mit den Mo-Aluminiden im Gleichgewicht.

Das in Angriff genommene Dreistoffsystem ist von mehreren Gesichtspunkten aus von Interesse. So konnten bereits in früheren Arbeiten^{1, 2} Aussagen über das Rekristallisationsverhalten von Aluminium nach Zusatz geringer Mengen an MoSi_2 gewonnen werden. Besonders herausgestellt sei die Frage des Zunderschutzes von MoSi_2 , wo man annimmt, daß ein dicht abschließender SiO_2 -Film die maßgebliche Rolle spielt. Dabei mag sowohl der Angriff von Aluminium auf das hochschmelzende MoSi_2 wie auch die Bildung von Al-Silikat-Schichten von Bedeutung sein³.

Das noch ausstehende Randsystem: Molybdän-Aluminium ist in der Zwischenzeit von F. Sperner⁴ in den wesentlichen Punkten aufgeklärt worden. Danach sollen die Aluminide MoAl_{12} , MoAl_5 , MoAl_3 und Mo_3Al inkongruent, MoAl_2 kongruent schmelzen (etwa 2000° C). Un-

¹ H. Nowotny und H. Huschka, Mh. Chem. **88**, 494 (1957).

² H. Huschka und H. Nowotny, Z. Metall **12**, 6 (1958).

³ Vgl. R. Kieffer und F. Benesovsky, Powder Metallurgy No. 1 und 2; 145 (1958).

⁴ F. Sperner, Z. Metallkunde **50**, 588 (1959).

bekannt sind noch die Strukturen von MoAl_3 und MoAl_2 ; für die erstgenannte wird eine tetragonale Elementarzelle angegeben.

Etwa 60 Legierungen wurden aus den Komponenten⁵ sowie aus Molybdän, Aluminium und MoSi_2 bzw. Mo_5Si_3 im Hochfrequenzofen unter Argonatmosphäre erschmolzen. Als Tiegelmateriale⁶ benutzten wir Quarz und Sinterkorund; der Quarztiegel wurde allerdings im Bereich mittlerer und hoher Mo-Konzentrationen durch das Aluminium bereits merklich reduziert, was eine Verschiebung des Ansatzes auf Silizium-reichere Proben bewirkte. Bei den Mo-reichen Proben macht sich auch die Verdampfung von Al und Si bemerkbar. Beim Schmelzen im Lichtbogen-Ofen fand *Sperner*⁴ einen Verlust von 1–3% Al. Die hergestellten Legierungen waren im Falle der Verwendung von Sinterkorund immer, bei Quarztiegeln in überwiegender Zahl genügend homogen und durchwegs metallisch. Die Untersuchung erfolgte auf röntgenographischem Wege (Cu-K α - und Cr-K α -Strahlung).

Der Schnitt: Mo_3Al — Mo_3Si

Beide Kristallarten haben Cr_3O -Struktur (A 15-Typ)^{7, 8}. Wegen der geringen Unterschiede im Gitterparameter ist eine lückenlose Mischreihe

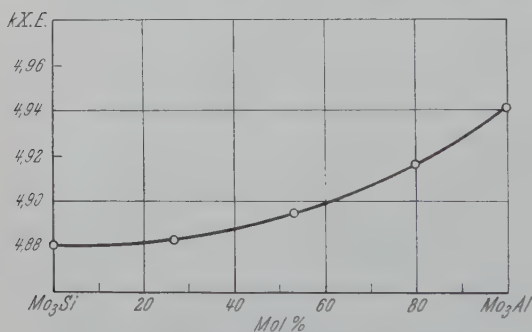


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstante im $\text{Mo}_3(\text{Al,Si})$ -Mischkristall

Gitterkonstanten ebenfalls auf diese Kurve zu liegen; sie wurden aber nicht aufgenommen, da bei einem Teil eine merkliche Konzen-

⁵ Der Reinheitsgrad der Komponenten war derselbe wie in der Arbeit 2 angegebene.

⁶ Der keramische Tiegel befand sich zwecks rascher Erhitzung in einem eng anliegenden Graphittiegel.

⁷ J. L. Ham und A. J. Herzig, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. **73**, 727 (1951).

⁸ D. H. Templeton und C. H. Dauben, Acta Cryst. **3**, 261 (1950).

⁹ Die Gitterparameter der binären Phasen stimmen mit den Literaturangaben überein.

¹⁰ Es ist möglich, daß die Kontraktion infolge der Konzentrationsverschiebungen in Richtung auf Mo_3Si etwas kleiner ist.

trationsverschiebung eingetreten war. Schließlich konnte aus einer heterogenen Probe, die vorwiegend aus $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ und $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ bestand, ein Einkristall dieser Phase in Form einer flachen Nadel (0,1 mm lang) isoliert werden. Eine DK-Aufnahme um die Nadelachse [001] lieferte für die Gitterkonstante den Wert von: $a_w = 4,92 \text{ kX} \cdot \text{E}$, dem Ansatz eines Mo_3Al -reichen Mischkristalls entsprechend. Obwohl die Proben durchwegs rasch abgekühlt waren und die Matrix, in der Hauptsache $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$, feinkristallin anfiel, steht der Befund mit der von *J. L. Ham* und *A. J. Herzig*⁷ angenommenen peritektischen Reaktion im Einklang, weil bei der Schmelztemperatur von ca. 2000°C die Phasen: Liquidus + Mo_3Al bzw. $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ beständig sind, demnach keine primäre Ausscheidung von Molybdän bzw. Mo-Mischkristall erfolgt. Bezüglich der $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ -Phase sei noch bemerkt, daß bereits die Randphasen eine merklich hohe Dichte aufweisen. Zieht man zum Vergleich β -Wolfram heran, das nur geringe Sauerstoff-Mengen zur Stabilisierung erfordert¹¹, so hat dieses mit: $a_w = 5,04 \text{ kX} \cdot \text{E}$ eine wesentlich größere Gitterkonstante. Da die Radien von Molybdän und Wolfram fast dieselben sind, müssen daher in dieser Struktur die Silizium- und noch mehr Aluminium-Bausteine eine starke Kontraktion erleiden.

Die Phasenfelder vom Schnitt: $\text{Mo}_3\text{Al}-\text{Mo}_3\text{Si}$ nach zunehmendem Al- und Si-Gehalt sind durch $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$, $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ sowie durch MoAl_2 bestimmt. Eine Reihe von Legierungen war zweiphasig und enthielt die beiden erstgenannten Kristallarten. $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ tritt nur als T 1-Struktur auf: ein D 8_g- oder T 2-Typ wird durch Aluminium offensichtlich nicht stabilisiert¹². Da ein entsprechendes Aluminid mit T 1 fehlt, ist nur mit einem teilweisen Austausch von Si durch Al in Mo_5Si_3 zu rechnen.

Der Schnitt: $\text{Mo}_5\text{Si}_3-\text{Mo}(5)\text{Al}(3)$

Auf Grund der Gitteränderung an weitgehend homogenen Proben sowie an $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si}) - \text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ enthaltenden Legierungen läßt sich der Austausch von Silizium durch Aluminium in der T 1-Phase deutlich beobachten, gemäß der Bildung eines $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ -Mischkristalls. Die Auswertung einer Probe mit maximaler Zunahme der Gitterkonstanten, führt auf die Werte: $a = 9,67_1$; $c = 4,91_1 \text{ kX} \cdot \text{E}$ und $c/a = 0,508$ (Tab. 1). Die mittlere lineare Aufweitung der Elementarzelle¹³ beträgt rd. 0,3% und entspricht einem Ersatz von Silizium durch Aluminium bis zu einem Drittel.

¹¹ *A. J. Hegedüs, T. Millner, J. Neugebauer und K. Sasvári, Z. anorg. allg. Chem.* **281**, 64 (1955).

¹² Bezeichnung nach *H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem.* **87**, 447 (1956).

¹³ Für reines Mo_5Si_3 gelten die bei ¹² angegebenen Gitterkonstanten. Die bei *E. Parthé, H. Schachner und H. Nowotny [Mh. Chem.* **86**, 182 (1955)] mitgeteilten Werte sind durch Druckfehler entstellt.

In einer Reihe von Proben tritt neben der $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ -Phase die ternäre Kristallart, ferner das Aluminid MoAl_2 auf. Wie weit Silizium in den Aluminiden MoAl_2 , MoAl_3 , MoAl_5 und MoAl_{12} löslich ist, wurde noch nicht näher geprüft; die Aufnahme von Si in MoAl_2 dürfte aber gering sein.

Tabelle 1. Pulveraufnahme einer Mo-Al-Si-Legierung mit Hauptbestandteil $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ -T 1; Cr- $K\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2$ beob.	$\sin^2 \theta$ ber.
(220)	0,1125	0,1118
(211)	1255	1241
(310)	1403	1398
(002)	2175	2168 K
(400)	2233	2237
(321)	2365	2359
(112)	2470	2448
(330)	2553	2517
(202)	2738	2727 K
(420)	2816	2796
(411)	2934	2919
(222)	3298	3286
(521)	4616	4596
(213), (620)	5609	5576; 0,5592
(512)	5834	5803
(541)	6277	6274
(442)	6661	6642
(323)	6694	6695
(631)	6824	6833
(532)	6929	6922
(710), (550)	7002	6991
(602)	7192	7201
(413)	7254	7254
(721)	7939	7952
(004)	8680	8670 K
(712), (652)	9155	9159
(642)	9447	9438

K = Koinzidenz mit $\text{Mo}_3\text{Al}_{0,4}\text{Si}_{0,8}$

Der Schnitt: MoSi_2 — MoAl_2

Wie bereits früher festgestellt, besteht ein Disilizidtyp mit CrSi_2 -Struktur, d. h. die Steuerung der Schichtabfolge wird durch Austausch von Si durch Al ähnlich beeinflusst wie bei jenem von Mo durch Ti. Dies kann mit der Erniedrigung der Valenzelektronen-Konzentration in Zusammenhang gebracht werden. Wie die in einem merklichen Bereich variierenden Gitterkonstanten zeigen, besitzt die ternäre Kristallart ein

ausgedehntes homogenes Gebiet, das sich, bezogen auf das Verhältnis Al/Si, von etwa 0,1 bis 0,5, also bis ungefähr MoSiAl erstreckt.

Die niedrigsten Werte liegen auf der Si-reichen Seite bei: $a = 4,61$ und $c = 6,55 \text{ kX} \cdot \text{E}$, die höchsten auf der Al-reichen bei: 4,71 und $6,54 \text{ kX} \cdot \text{E}$. Die letztgenannten stammen aus einer heterogenen Probe mit: $\text{MoAlSi} + \text{MoAl}_2 + \text{Mo}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$, welche maximale Mengen an Aluminium in der ternären Phase aufwies, aber keine sehr genaue Auswertung zuließ. Die Änderung erfolgt praktisch nur in der a -Achse, während die c -Achse annähernd konstant bleibt. Im Mittel ergibt sich aus 15 verschiedenen Proben (Tab. 2) eine etwas kleinere c -Achse ($6,53 \text{ kX} \cdot \text{E}$). Die Zunahme der Elementarzelle nach der Al-reichen Grenze ist im Vergleich zur $\text{Mo}_3(\text{Al}, \text{Si})$ -Phase stärker, d. h. die Kontraktion der Aluminiumatome tritt im Disilizid nicht mehr so ausgeprägt in Erscheinung. Das Volum

Tabelle 2. Gitterkonstanten der ternären Phase $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ mit C 40-Typ

Verhältnis Al/Si	Gitterkonstanten in $\text{kX} \cdot \text{E}$	
	a	c
0,10	4,60 ₉	6,55 ₀
0,14	4,62 ₃	6,53 ₃
0,20	4,63 ₈	6,53 ₉
0,32	4,64 ₂	6,50 ₉
0,54	4,66 ₄	6,53 ₂
0,66	4,68 ₅	6,53 ₃
> 1,00	4,71 ₂	6,55 ₀

der kleinsten Elementarzelle der ternären Phase (C 40-Typ) entspricht genau dem dreifachen von jenem des MoSi_2 -MK (C 11-Typ) und stimmt, wie zu erwarten, auch mit dem Volum von $(\text{Mo}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})\text{Si}_2$ (CrSi_2 -Typ) überein.

Die Randphase MoSi_2 mit C 11-Typ löst geringe Mengen an MoAl_2 unter schwacher Vergrößerung der Gitterparameter auf: $a = 3,20_2$ und $c = 7,84_3 \text{ kX} \cdot \text{E}$. Der Austausch liegt sicher unter: $\text{Al/Si} = 0,1$. Ein analoger Fall wurde schon früher beim analogen Teilsystem: WSi_2 -Al gefunden¹. Neben dem schon früher nachgewiesenen Dreiphasenfeld: $\text{Al-MK} + \text{Si} + \text{ternäre Phase}$, tritt natürlich auch $\text{Si} + \text{MoSi}_2\text{-MK} + \text{ternäre Phase}$ auf. Von einigem Interesse mag der Befund sein, wonach der Gitterparameter des Al-Mischkristalls bis auf merklich tiefe Werte ($4,02 \text{ kX} \cdot \text{E}$) absinkt, obwohl nach *Sperner*⁴ keinerlei Löslichkeit von Molybdän in Aluminium besteht und die Änderung der Gitterkonstante durch gelöstes Silizium klein ist¹⁴.

¹⁴ Vgl. *H. J. Axon* und *W. Hume-Rothery*, Proc. Roy. Soc. A **193**, 1 (1948).

Die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder unter Verwendung der bekannten Randsysteme ist in Abb. 2 gegeben. Eine genaue Festlegung der Gleichgewichte, insbesondere im Gebiet der Al-reichen Phasen, bei einheitlichen Glühtemperaturen soll später gegeben werden.

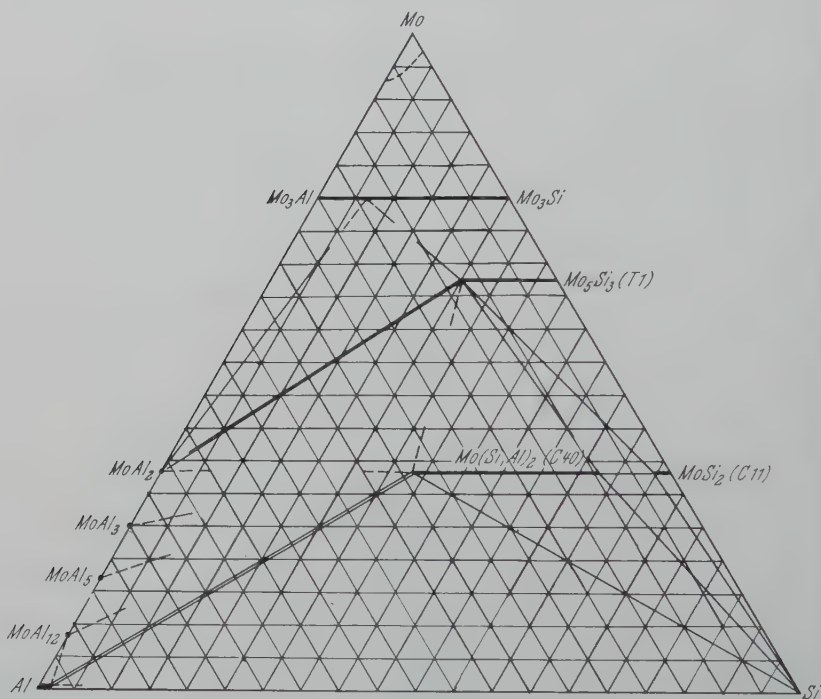


Abb. 2. Phasenfelder im Dreistoff: Mo-Al-Si
Atom %

Diese Untersuchung wurde durch das US Government, Contract No DA-91-591-EUC-1009 unterstützt.

Die Umlagerung von 1-Thiophthalid

Von

V. Prey, B. Kerres und H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Wien

(Eingegangen am 29. Februar 1960)

Die Umlagerung von 1-Thiophthalid in Gegenwart von prim., sec. und tertiären Basen mit und ohne Druck wurde studiert und ein Reaktionsschema zur Diskussion gestellt.

Durch physikalische Messungen konnten für die Umlagerung mit tertiären Basen die wichtigsten Zwischenstufen wahrscheinlich gemacht werden.

Einer von uns¹ hat schon über die Umlagerung von 1-Thiophthalid in 2-Thiophthalid bei Gegenwart von Anilin im Druckrohr berichtet: Diese Umlagerung wurde in Anlehnung an die Thion-Thiolsäuretautomerie zu deuten versucht.

Die von uns zur Umlagerung verwendeten Basen Anilin, N-Methyl- und N,N-Dimethylanilin zeigten dabei verschiedenes Verhalten; schon Anilin ergab bei gleicher Temperatur im offenen oder geschlossenen Gefäß verschiedene Endprodukte.

Die Abspaltung von H_2S durch Anilin im offenen Gefäß erschwerte zuerst die Annahme eines einheitlichen Reaktionsschemas für die Umlagerung durch Anilin. Besonders interessant schien uns daher die Wirkung von tertiären Basen, da hier die Abspaltung von H_2S nur dann möglich wäre, wenn durch eine Nebenreaktion H_2 zur Verfügung stünde, was unter Umständen bei höheren Temperaturen auch eintreten könnte.

Tatsächlich zeigte sich, daß die tertiären Basen im offenen oder geschlossenen Gefäß bei Temperaturen über $100^\circ C$ nur Umlagerung in 2-Thiophthalid ergeben (Tab. 1).

Um mehr Versuchsmaterial über die Reaktion im offenen Gefäß, die mit Anilin zur H_2S -Abspaltung und Phthalimidinbildung führt, zu

¹ V. Prey und P. Kondler, Mh. Chem. **89**, 505 (1958).

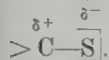
Tabelle I

Substanz (Versuchs Nr.)	K _B	°C	Reaktionsverlauf ohne Druck		°C	Reaktionsverlauf unter Druck	
			H ₂ S-Abspaltung (Phthalimid- bildung)	Umlagerung in 2-Thiophthalid		H ₂ S-Abspaltung (Phthalimidbildung)	Umlagerung in 2-Thiophthalid
o-Chloranilin (15, 16, 17)	4,3 · 10 ⁻¹²	100	ja (ja)	nein	100	ja (ja 30%)	nein
p-Chloranilin (18)	8,4 · 10 ⁻¹¹	100	ja	nein	190	ja (ja 86%)	nein
N,N-Dimethylanilin (13)	1,8 · 10 ⁻¹⁰	100	nein	nein	190	ja (ja 96%)	nein
o-Toluidin (19)	2,5 · 10 ⁻¹⁰	100	ja	nein	190	nein (nein)	nein
Chinolin (32)	3,2 · 10 ⁻¹⁰	100	nein	nein	190	nein (nein)	nein
N-Methylanilin (11, 12)	5,0 · 10 ⁻¹⁰	190	ja	nein	190	ja 0,20 atü	nein
Anilin (1—7)	5,3 · 10 ⁻¹⁰	25	ja (ja)	nein	25	—	ja 85%
		100	ja (ja)	nein	100	{ 1 Std. ja 99% 3 Std. ja 90%	nein
		190	ja (ja)	nein	190	25facher Überschuß Anilin: ja (ja 92%)	nein
p-Toluidin (20)	1,2 · 10 ⁻⁹	100	ja	nein	190	nein (nein)	ja 80%
Pyridin (27—30)	1,7 · 10 ⁻⁹	25	nein (nein)	nein	25	nein (nein)	nein
		100/1 Stde.	nein (nein)	ja 10%	190	nein (nein)	ja 70%
		100/3 Stdn.	nein (nein)	ja 70%			
N,N-Diäthylanilin (14)	4,5 · 10 ⁻⁸				190	nein (nein)	nein
syn. Collidin (31)	2,0 · 10 ⁻⁷				190	nein (nein)	ja 86%
konz. Ammoniumhydroxyd (23, 24, 25)	1,6 · 10 ⁻⁵	Rückfluß	ja Phthalid	nein	190	ja siehe (23)	ja 55%
n-Butylamin (21)	~ 10 ⁻⁴				240	ja siehe (24)	ja 40%
Triäthylamin (35)	5,9 · 10 ⁻⁴	100	ja	nein	190	siehe (21)	ja 97%
					190	nein (nein)	ja 97%

bekommen, versuchten wir noch andere primäre Amine und auch Ammoniak und konnten feststellen, daß alle primären Amine diese Reaktion zeigen, die sehr schwach basischen (o- und p-Chloranilin) auch im Druckrohr bei 190° (Vers. Nr. 15, 18).

Wir möchten auf Grund unseres Versuchsmaterials folgendes Reaktionsschema wahrscheinlich machen:

a) Der erste Schritt, der für die primären, sekundären und tertiären Basen (N^-) gleich ist, ist die Polarisierung der $>\text{C}=\text{S}$ -Bindung (I) in (II)



b) Als zweiter Schritt bei über 100° weitere Polarisierung unter Elektronenverschiebung über (III) bis zur Ringöffnung (IV) unter thermischem Einfluß. Ausbildung eines Oniumkomplexes (V), im Reaktionsknäuel Umlagerung über (VI) und Ringschluß unter Bildung von 2-Thiophthalid (VII) als stabilere Form. Dies gilt für primäre und sekundäre Basen im geschlossenen Gefäß; für tertiäre Basen allgemein.

Als Beweis für die Ausbildung eines Oniumkomplexes (Betainstruktur) bei tertiären Basen möchten wir Leitfähigkeitsmessungen von 1-Thiophthalid in Pyridin bei 50°, 70° und 100° bringen, wobei wir bei 100° vorübergehend eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 3—4 Zehnerpotenzen feststellen konnten. Aus der Pyridinlösung konnte dann nur mehr 2-Thiophthalid isoliert werden. Bei 50° und 70° konnte keine Erhöhung der Leitfähigkeit beobachtet werden, das 1-Thiophthalid wurde unverändert aus dem Pyridin zurückgewonnen (Tab. 2).

Daß die Form (VII) die stabilere, d. h. energieärmere ist, wurde durch Messung der Verbrennungswärme sichergestellt, die für 1-Thiophthalid um 14 kcal/Mol höher ist als für 2-Thiophthalid (Tab. 3).

Überdies geht aus den aufgenommenen I-Rot-Spektren eindeutig hervor, daß im Ausgangsprodukt 1-Thiophthalid eine Bande bei 1165 cm^{-1} auftritt, die einer $\text{C}=\text{S}$ -Bindung zuzuordnen ist; während im Bereich der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz keine Absorption beobachtet wird. Das nach der Umlagerung isolierte Endprodukt 2-Thiophthalid zeigt erwartungsgemäß eine $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei 1688 cm^{-1} , während die $\text{C}=\text{S}$ -Bande nicht aufscheint. Die Lage der aufgefundenen $\text{C}=\text{O}$ -Bande deckt sich auch mit der entsprechenden Absorptionsfrequenz des Phthalids (1765 cm^{-1}) (Tab. 4).

Damit ist die Struktur der beiden Thiophthalide gesichert.

Für primäre und sekundäre Amine gibt es über 150° im Druckrohr noch einen Nebenweg, der über (VIII) und (IX) nach (X) und (XI) führt.

Der Pfeil in Formel (IV) soll lediglich die Annäherung der Base ver-sinnbildlichen, der bei (V) und (VI) zunächst im Reaktionsknäuel eine lose Bindung folgt, in der der Stickstoff einen mehr oder weniger

stark positiven Charakter trägt*. Für tertiäre Amine bedeutet dies die Ausbildung einer quartären Stickstoffbindung, in der die Kohlenstoff-Stickstoffbindung durch den anschließenden Ringschluß wieder gelöst wird. Bei primären und sekundären Aminen kann einerseits durch den Ringschluß die Base ebenfalls aus dem Reaktionsknäuel unter Bildung

Tabelle 2

Bestimmung der Leitfähigkeit von 1-Thiophthalid
in Pyridin bei 50°, 70° und 100° C.

Messung von reinem wasserfreiem Pyridin:

$$R = 7,0 \cdot 10^6 \Omega$$

$$\kappa = 5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Messung von einer Lösung von 1 g 1-Thiophthalid in 200 ccm Pyridin:
bei 50° und 70° C: $R = 1 \cdot 10^6 \Omega$ konstant durch 2 Stdn.

	1. Versuch κ		2. Versuch κ	
	R	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	R	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Anfang	$1 \cdot 10^6 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^6 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
nach 30 min.	$8 \cdot 10^5 \Omega$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^5 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
„ 60 „	$2 \cdot 10^5 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^4 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
„ 75 „	$3 \cdot 10^4 \Omega$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^3 \Omega$	$9 \cdot 10^{-4}$
„ 90 „	$4 \cdot 10^3 \Omega$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^3 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
„ 105 „	$8 \cdot 10^2 \Omega$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^2 \Omega$	$7 \cdot 10^{-3}$
„ 120 „	$9 \cdot 10^2 \Omega$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^2 \Omega$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
„ 135 „	$1 \cdot 10^3 \Omega$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^3 \Omega$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
„ 150 „	$2 \cdot 10^4 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^3 \Omega$	$7 \cdot 10^{-4}$
„ 165 „	$2 \cdot 10^4 \Omega$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^4 \Omega$	$9 \cdot 10^{-4}$
„ 180 „	$4 \cdot 10^4 \Omega$	$9 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^5 \Omega$	$7 \cdot 10^{-6}$
„ 210 „	$9 \cdot 10^4 \Omega (20^\circ \text{C})$	$4 \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 3

Bestimmung der Verbrennungswärme von 1- und 2-Thiophthalid.

1. 1-Thiophthalid.

1. Bestimmung: $H_1 = 7158,3 \text{ cal/g}$, 2. Bestimmung: $H_2 = 7154,5 \text{ cal/g}$;
daraus Mittelwert der Verbrennungswärme von 1-Thiophthalid:

$$7158,3 \text{ cal/g} = 1073 \text{ kcal/Mol}$$

2. 2-Thiophthalid.

1. Bestimmung: $H_1 = 7068,5 \text{ cal/g}$, 2. Bestimmung: $H_2 = 7061,1 \text{ cal/g}$;
daraus Mittelwert der Verbrennungswärme von 2-Thiophthalid:

$$7064,8 \text{ cal/g} = 1059,7 \text{ kcal/Mol}$$

Differenz der Verbrennungswärme von 1- und 2-Thiophthalid:

$$14,0 \text{ kcal/Mol.}$$

Differenz der Verbrennungswärme von Maleinsäure (326 kcal/Mol) und
Fumarsäure (320 kcal/Mol): $6,0 \text{ kcal/Mol}^2$

* Im Reaktionsschema durch (+) über C—N angedeutet.

² W. Hückel, Org. Chemie, 1941, S. 197.

von (VII) entfernt werden, andererseits jedoch auch eine feste Kohlenstoff-Stickstoffbindung hergestellt werden. Dieses Produkt (VIII) ist als inneres Salz eines sekundären, bzw. tertiärenamins aufzufassen, in dem je nach Basizität des Stickstoffs ein Proton mehr oder weniger leicht an das Thiolsäure-anion abgegeben werden kann und so zu (IX) führt. Mit fallender Basizität wird also die Ausbildung von (IX) begünstigt. Da für primäre und sekundäre Amine beide hier beschriebene Reaktionswege möglich sind, wird man deshalb in diesen Fällen auch stets das Auftreten von H_2S zu erwarten haben, was mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung steht. Dadurch wird es unmöglich, auch für primäre und sekundäre Amine aus einer Leitfähigkeitsmessung Aussagen über das Auf-

Tabelle 4. Infrarotspektren

Substanz	C—O-Bande cm^{-1}		C=S-Bande cm^{-1}	
	gefunden	Literatur	gefunden	Literatur
Phthalid	1765	1733	—	—
1-Thiophthalid . .	—	—	1165	—
2-Thiophthalid . .	1688	—	—	—
2-Thiocumarin . .	—	—	1200	1206 ³

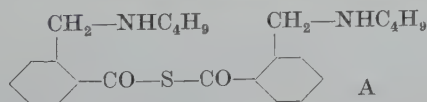
Außerdem wurde für die drei Phthalide, die durch die CH_2 -Gruppe hervorgerufenen C—H-Valenzschwingungen bei ungefähr 2900 cm^{-1} aufgefunden.

treten eines Oniumkomplexes (V) zu machen, da auch das Produkt (VIII) und eine Lösung von H_2S im angewendeten Amin eine Leitfähigkeit zeigen muß.

Der Übergang von (IX) in (XI) kann als Lactambildung aufgefaßt werden, und ist daher nur bei Verwendung von primären Aminen zur Umlagerung möglich. Ein Beweis dafür konnte durch die gefundenen Phthalimidine bei den Versuchen mit o- und p-Chloranilin (Vers. Nr. 15, 18) erbracht werden.

Unabhängig davon kann noch intermolekulare H_2S -Abspaltung aus (IX) zu Diacylsulfiden (Thioanhydriden) führen.

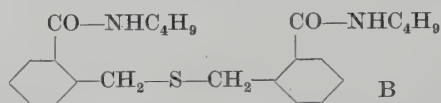
Im Falle des n-Butylamins (Vers. Nr. 21) konnten wir eine Verbindung isolieren, die als o,o'-n-Butylaminomethyl-thiobenzoylsulfid (A)



identifiziert wurde.

³ R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. **10 b**, 367 (1955).

Aus Versuch Nr. 22 geht hervor, daß es sich dabei nicht um das damit isomere Di-n-butylamid der Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure handeln kann (B).



c) Die H_2S -Abspaltung durch primäre Basen beginnt ebenfalls mit einer Polarisierung (II), die über (XII), (XIII) und das Zwischenprodukt Z (XIV) zu (XI), Phthalimidin, führt.

Hier sind die Zwischenstufen nicht so wahrscheinlich wie bei a).

Ob beim Übergang von (II) über (XII) und (XIII) Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen könnten, ist nicht untersucht worden⁴.

Da dieser Reaktionsweg durch H_2S -Druck abgestoppt werden kann, (er wurde bei Zimmertemp. mit 160 mmHg bestimmt) (Vers. Nr. 6) und Phthalimidin (XI) durch Anilin und H_2S nicht in 1-Thiophthalid übergeführt werden kann¹, haben wir für Z die Formulierung (XIV), (wie sie ähnlich schon für Cumarin beschrieben wurde⁵) angenommen. Hier wäre ein Gleichgewicht mit (XIII) denkbar, das durch H_2S -Druck beeinflußt werden kann.

Die Umlagerung einer solchen Verbindung mit einer Iminoäthergruppierung (XIV) zu (XI) in Gegenwart von Mineralsäure wäre ohne weiteres denkbar.

Da über ähnliche Umlagerungen bei den Phthaliden nur in der älteren Literatur⁶ ohne irgendwelche physikalischen Messungen berichtet wurde und wir selbst ebenfalls keine näheren Untersuchungen bisher durchgeführt haben, können wir darauf nicht näher eingehen.

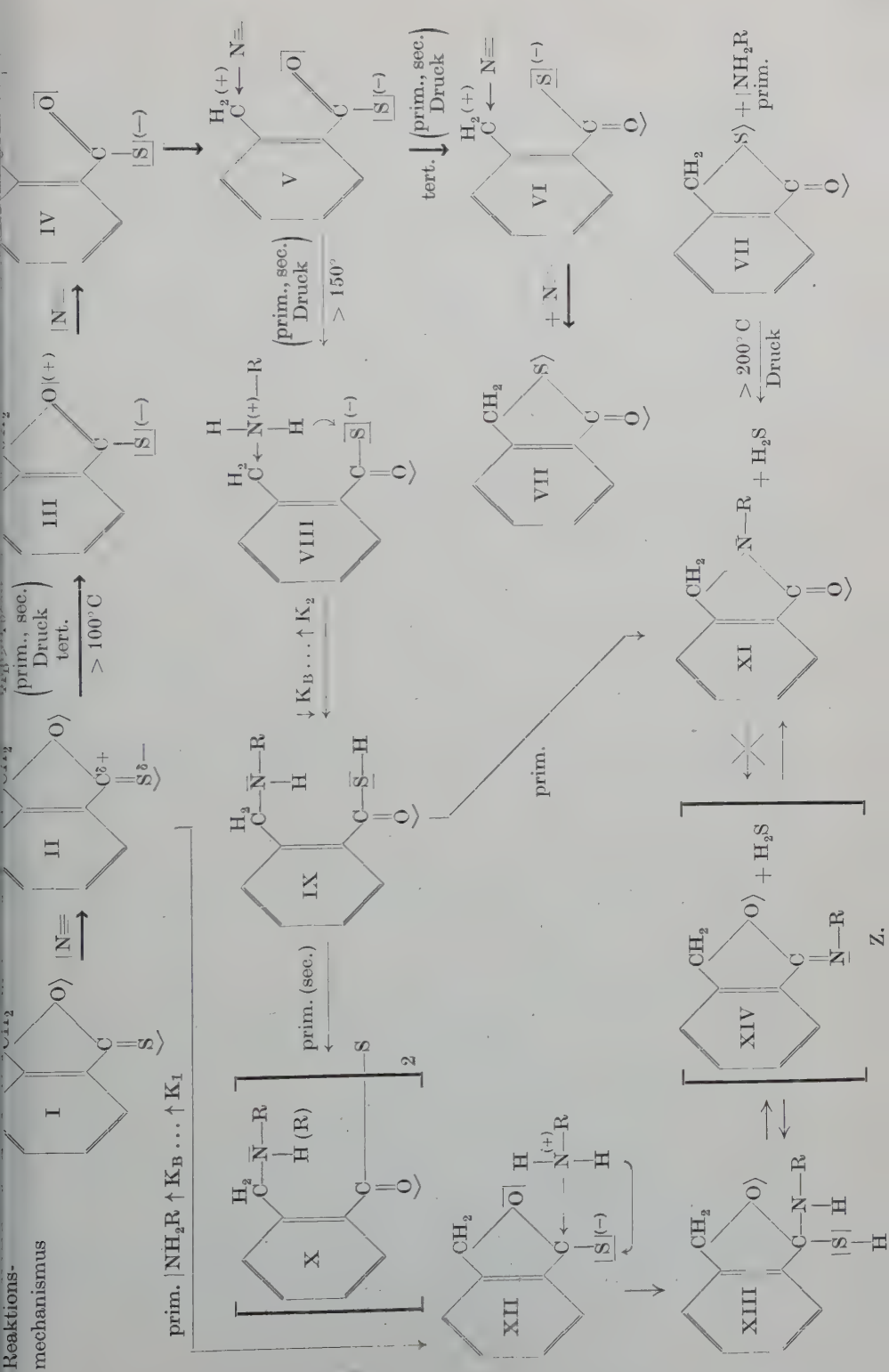
Die H_2S -Abspaltung und Phthalimidinbildung aus 1- und 2-Thiophthalid durch Anilin unter Druck bei 240° C (VII) nach (XI) dürfte durch die Instabilität des 2-Thiophthalidringes in diesem Temperaturbereich bedingt sein¹.

Schließlich bleibt noch der Versuch Nr. 5 zu erklären, bei dem durch 25fachen molaren Überschuß an Anilin aus 1-Thiophthalid im Druckrohr bei 190° Phthalimidin (XI) entsteht. Hier könnte man annehmen, daß durch den großen Anilinüberschuß der frei werdende H_2S gebunden wird, so daß kein H_2S -Überdruck entsteht und damit eigentlich der Fall c) eintritt.

⁴ T. G. Heafeld, G. Hopkins und L. Hunter, Nature [London] **149**, 218 (1942).

⁵ S. Gabriel und R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2222, 2233 (1887).

⁶ F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1661 (1886); J. Thiele und O. Günther, Ann. Chem. **347**, 106 (1906); E. Ott, ebda. **392**, 273 (1913); Kazufumi Yagi, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 559 (1953).



In Fortsetzung unserer Untersuchungen wollten wir auch andere Verbindungen mit —C—O— -Gruppierung im Ring einer Umlagerung unter-

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{S} \end{array}$$

ziehen. Dazu war es notwendig, solche Verbindungen herzustellen. Nur in wenigen Fällen gelang uns der direkte Austausch von O gegen S in der C=O -Gruppe mit P_2S_5 .

Alle auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen ließen sich unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht umlagern.

Wir führen daher die Umlagerungsbereitschaft von 1- und 2-Thiophthalid auf besondere strukturelle Eigenschaften in der Phthalidreihe zurück und werden über weitere Untersuchungen berichten.

An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. *Wessely* für sein freundliches Entgegenkommen und Herrn Dr. *Derkosch* für die Durchführung der Aufnahmen der benötigten U-Rotspektren danken; außerdem für die Diskussion bei der Auswertung der Spektren.

Experimenteller Teil

Versuch Nr. 1: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,0 g (0,054 Mol) Anilin 3 Stdn. im Bombenrohr auf 190°C erhitzt. Man erhält ein flüssiges dunkelbraunes Reaktionsgemisch, das schwach nach H_2S riecht. Beim Eingießen in ca. $n/10$ HCl scheidet sich ein braunes Öl ab, das nach stärkerer Abkühlung und Impfen zu Kristallen erstarrt. Durch Umkristallisation aus Äthanol, Aktivkohlenbehandlung und anschließende Umkristallisation aus heißem Wasser erhält man 1,65 g (82% d. Th.) 2-Thiophthalid in Form weißer Nadeln. Schmp. $59\text{—}60^\circ\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{OS}$. Ber. S 21,34. Gef. S 20,98.

Versuch Nr. 2: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g 1-Thiophthalid (0,013 Mol) geben auch mit 1,21 g (0,013 Mol) Anilin 2-Thiophthalid (1,80 g = 90% d. Th.). 89% des eingesetzten Anilins wurden zurückgewonnen.

Versuch Nr. 3: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,0 g (0,054 Mol) Anilin 3 Stdn. im Druckrohr auf 100°C erhitzt. Durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Salzsäure erhält man 1 g, d. h. in 85% Ausb. 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 4: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit Anilin im molaren Verhältnis 1:5 1 Stde. im Druckrohr auf 180°C erhitzt. Man erhält nach Aufarbeitung wie oben fast quantitativ sehr reines 2-Thiophthalid (Schmp. 60°).

Versuch Nr. 5: 1-Thiophthalid und Anilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 30 g (0,32 Mol) Anilin, d. h. in einem 25fach molaren Überschuß von Anilin, im Druckrohr auf 190°C 2 Stdn. erwärmt. Beim Öffnen des Rohres ist starker H_2S -Geruch wahrnehmbar.

Gießt man das flüssige Reaktionsprodukt in verd. HCl, so erhält man Kristalle, die beim Umkristallisieren aus heißem Äthanol als schneeweiße Plättchen ausfallen. Schmp. 168°. Ausb. 2,5 g (N-Phenylphthalimidin, 92% d. Th.).

Versuch Nr. 6: 1-Thiophthalid und Anilin

1,0 g (0,007 Mol) 1-Thiophthalid wird mit 2,5 g (0,027 Mol) Anilin eingeschmolzen und einen Monat ohne Erwärmen im Laboratorium aufgehoben. Das Anilin und die Kristalle des 1-Thiophthalids färben sich allmählich dunkel. Der Kristallbrei wurde nach dem Öffnen mit verd. HCl ausgewaschen und aus Äthanol umkristallisiert: 0,95 g gelbe Kristalle, Schmp. 116–117° C (21,0% S). Es handelt sich also um unverändertes Ausgangsmaterial. Läßt man diesen Versuch in einem mit einem Hg-Manometer abgeschlossenen Gefäß ablaufen, so stellt sich ein konstanter Druck von 160 mm Hg ein.

Versuch Nr. 7: 1-Thiophthalid und Anilin

Beim Zusammengießen von 2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid mit 5,0 g (0,054 Mol) Anilin ist bereits bei Zimmertemp. H₂S-Entwicklung wahrnehmbar und mit Bleiacetatapier nachweisbar. Nach ca. einer Woche ist die Gasentwicklung beendet. Im Reaktionsgefäß liegt ein Kristallbrei vor, vermengt mit öligem Flüssigkeit. Durch Waschen mit HCl und Umkristallisation aus Äthanol erhält man weiße Kristalle, die auf Grund des Mischschmelzpunktes (168°) N-Phenylphthalimidin sind.

Versuch Nr. 8 und 9:

1-Thiophthalid verändert sich bei 60stdg. Erhitzen am siedenden Wasserbad nicht, ebenso wenig im Druckrohr (3 Stdn., 190°).

Versuch Nr. 10: 1-Thiophthalid mit UV-Bestrahlung

5 g 1-Thiophthalid werden in 25 cem Äthanol 10 Stdn. unter Rückfluß bei gleichzeitiger intensiver Bestrahlung durch eine Quecksilberdampfampe erwärmt. Man erhält quantitativ 1-Thiophthalid zurück.

Versuch Nr. 11 und 12:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 1,39 g (0,013 Mol) N-Monomethylanilin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° bzw. 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Es tritt keine Umlagerung ein.

Versuch Nr. 13:

5,0 g (0,033 Mol) 1-Thiophthalid werden im Bombenrohr mit 7,0 g (0,085 Mol) N,N-Dimethylanilin 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Keine Umlagerung.

Versuch Nr. 14: 1-Thiophthalid und N,N-Diäthylanilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden 9,1 g (0,065 Mol) N,N-Diäthylanilin im Bombenrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man das eingesetzte 1-Thiophthalid unverändert zurück.

Versuch Nr. 15: 1-Thiophthalid und o-Chloranilin

2,0 g 1-Thiophthalid (0,013 Mol) werden mit 8,25 g (0,065 Mol) o-Chloranilin 3 Stdn. im Bombenrohr auf 190° C erhitzt*. Beim Öffnen des abgekühlten Rohres bemerkt man starken Überdruck und intensiven Geruch nach H₂S. Beim Eingießen des flüssigen Reaktionsproduktes in verd. HCl er-

* Bei 100° bleibt das 1-Thiophthalid unverändert (*Versuch 16*).

hält man viel kristallinen Niederschlag, der abfiltriert wird. Bei Behandlung des Niederschlages mit Äther in der Kälte geht wenig in Lösung: Durch Abdampfen des Äthers erhält man 0,2 g graugrüne Kristalle (Schmp. 112 bis 115°, schwefelhaltig, geben in Äther mit einer äther. Lösung von Quecksilber (II)-chlorid einen Niederschlag). Es handelt sich also um unverändert zurückgewonnenes 1-Thiophthalid (ca. 10%). Der in kaltem Äther unlösliche Rückstand wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Man erhält 1,95 g (86% d. Th.) weiße Kristalle, Schmp. 206° (N-o-Chlorphenylphthalimidin).

$C_{14}H_{10}ClNO$. Ber. C 69,00, H 4,12, Cl 14,53, N 5,76.
Gef. C 68,52, H 4,08, Cl 14,50, N 5,71.

Versuch Nr. 17: 1-Thiophthalid und o-Chloranilin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid wurden mit 8,25 g (0,065 Mol) o-Chloranilin in einem offenen Kolben am kochenden Wasserbad erwärmt; dabei ist schwache H_2S -Entwicklung zu beobachten. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch in verd. HCl eingegossen und die ausgefallenen Kristalle durch Umkristallisation aus Petroläther gereinigt. Man erhält 1,4 g unverändertes 1-Thiophthalid, d. s. 70% der Ausgangssubstanz. Der Rest sind 0,68 g, d. h. 30% d. Th. an N-o-Chlorphenylphthalimidin.

Versuch Nr. 18: 1-Thiophthalid und p-Chloranilin

2,0 g 1-Thiophthalid (0,013 Mol) werden mit 8,25 g (0,065 Mol) p-Chloranilin 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres ist starker Überdruck und intensiver H_2S -Geruch wahrnehmbar. Durch Eingießen in verd. HCl erhält man viel kristallinen Niederschlag, der, aus heißem Alkohol umkristallisiert, weiße Kristalle gab: Schmp. 182—183° (N-p-Chlorphenylphthalimidin); Ausb. 2,2 g (96% d. Th.).

$C_{14}H_{10}ClNO$. Ber. C 69,00, H 4,12, N 5,76, Cl 14,53.
Gef. C 68,76, H 4,05, N 5,71, Cl 13,93.

Versuch Nr. 19:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 6,95 g (0,065 Mol) o-Toluidin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Es findet keine Umlagerung statt.

Versuch Nr. 20:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 6,95 g (0,065 Mol) p-Toluidin in einem Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Aufarbeitung, wie beschrieben, 2-Thiophthalid (80%).

Versuch Nr. 21: 1-Thiophthalid und n-Butylamin

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid wurden mit 3,65 g (0,05 Mol) n-Butylamin, d. h. im molaren Verhältnis von ca. 1:4, in einem Druckrohr übergossen. Das Gemisch erwärmt sich sofort. Nach dem Zerschmelzen wird es 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man eine hellbraune Lösung, aus der sich wenige weiße Kristalle in Form schiefriger Blättchen abgeschieden haben. Schmp. 181—182° C, 0,1 g o,o'-n-Butylaminomethyl-thiobenzoylsulfid (Formel A).

$C_{24}H_{32}N_2O_2S$. Ber. C 70,00, H 7,70, S 7,70, N 6,90.
Gef. C 69,30, H 7,64, S 7,70, N 6,91.

Die Verbindung löst sich beim Erhitzen in verd. wäßriger Lauge. Beim Ansäuern dieser Lösung entsteht ein weißer Niederschlag und es entwickelt sich H_2S .

Das Filtrat nach (A) wird mit konz. HCl versetzt, es scheiden sich gelbe Kristalle ab, die auf Grund des Schmelzpunktes (55—60°) als 2-Thiophthalid anzusprechen sind.

Versuch Nr. 22: Synthese der Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure

Durch 1stdg. Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1,0 g Na (0,043 Mol) in 10 g Äthanol (0,22 Mol) wird eine alkohol. Lösung von ca. 2,4 g Natriumbisulfid NaHS (0,043 Mol) hergestellt und in einem Druckrohr mit 5 g Phthalid (0,038 Mol) vermischt. Die Luft im Rohre wurde durch H_2S verdrängt, dann das abgeschmolzene Rohr 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Man erhält eine rote Lösung, aus der durch Zugabe von konz. HCl ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert wird: 3,5 g weiße Kristalle, Schmp. 230—233°, in Alkohol leicht löslich, löslich in wäßriger Sodalösung und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Die Bestimmung der Säurezahl durch Titration erweist das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen (Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 63,8, H 4,6, S 10,6.

Gef. C 63,48, H 4,94, S 10,29.

Diese Dicarbonsäure wurde in der Kälte mit Thionylchlorid versetzt und anschließend am Wasserbad unter Rückfluß 30 Min. erwärmt. Das überschüssige SOCl_2 wurde abdestilliert und der Rückstand ohne Reinigung mit primärem n-Butylamin versetzt. Es bildeten sich weiße Kristalle (Schmp. 244—246°) des Di-n-butylamids der Dibenzylsulfid-o,o'-dicarbonsäure (B).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Ber. C 70,0, H 7,70, S 7,70, N 6,90.

Gef. C 68,75, H 7,63, S 7,32, N 7,00.

Versuch Nr. 23: 1-Thiophthalid und Ammoniak

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 15 cem konz. wäßrigem Ammoniak 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erwärmt. Nach dem Abkühlen sind braune Kristalle in der Flüssigkeit, die durch Zugabe von HCl vermehrt werden. Sie wurden abfiltriert und mit kaltem Äthanol behandelt, in dem der größte Teil löslich ist.

Der in Äthanol unlösliche Rückstand schmilzt nicht bis 300° (Diphthalyl-diimid).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 73,5, H 3,82, N 10,6.

Gef. C 73,32, H 3,67, N 10,36.

Die äthanol. Lösung wurde eingedampft und mehrmals aus Tetrahydrofuran unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt. 1,1 g 2-Thiophthalid (weiße Kristalle, Schmp. 54—59°; S gef. 21,7%. Es ist also Umlagerung eingetreten.

Versuch Nr. 24:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 15 cem konz. wäßrigem Ammoniak 3 Stdn. im Druckrohr auf 240° erwärmt. Nach Aufarbeitung wie bei Versuch Nr. 23 erhält man in 40% Ausbeute 2-Thiophthalid neben Diphthalyl-diimid.

Versuch Nr. 25:

4,0 g (0,026 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 30 cem konz. Ammoniaklösung in einem offenen Reaktionskolben 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Beim Ansäuern mit HCl tritt eine milchige Trübung ein und deutlich nachweisbare und wahrnehmbare H_2S -Entwicklung. Nach kurzem Kochen wird stark ab-

geköhlt, wodurch sich weiße Kristalle (Phthalid, Schmp. 68—70°, Literatur: Schmp. 70°) abscheiden. Daneben 50% nicht umgesetzte Ausgangsprodukte.

Versuch Nr. 26:

4,5 g (0,03 Mol) 1-Thiophthalid werden im Druckrohr mit 2,4 g (0,03 Mol) reinem, wasserfreiem Pyridin 3 Stdn. auf 190° erwärmt. 3,1 g (70% d. Th.) 2-Thiophthalid werden erhalten.

Versuch Nr. 27:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,0 g Pyridin (0,065 Mol) in einer Eprouvette eingeschmolzen. Nach 5 Wochen keinerlei Umlagerung.

Versuch Nr. 28:

2,2 g (0,015 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 6,0 g (0,075 Mol) wasserfreiem Pyridin im offenen Reaktionskolben unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. erwärmt. Man erhält 1,9 g, d. s. 83% des Ausgangsproduktes 1-Thiophthalid und 0,2 g, d. s. 10%, 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 29: 1-Thiophthalid und Pyridin

4,5 g (0,03 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 2,4 g (0,03 Mol) wasserfreiem Pyridin 3 Stdn. am Wasserbad erwärmt und wie im Versuch 28 aufgearbeitet; 0,4 g (10%) unverändertes 1-Thiophthalid (Schmp. 108—110°) und 3,1 g (ca. 70%) 2-Thiophthalid (Schmp. 50—55°).

Versuch Nr. 30:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden in einem Rundkolben mit 4,0 g (0,052 Mol) Pyridin 2 Tage am siedenden Wasserbad erwärmt. Umlagerung in 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 31:

3,5 g (0,023 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 5,6 g (0,046 Mol) 2,4,6-Collidin im Bombenrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Man erhält 3,0 g 2-Thiophthalid (86% d. Th.).

Versuch Nr. 32:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 8,4 g (0,065 Mol) Chinolin im Druckrohr 3 Stdn. auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man durch Fällung mit HCl 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 33:

2,0 g (0,013 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 1,1 g (0,013 Mol) Piperidin 3 Stdn. im Druckrohr auf 190° erwärmt. Nach üblicher Aufarbeitung: 1,6 g (80% d. Th.) 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 34:

4,5 g (0,03 Mol) 1-Thiophthalid werden mit 3,0 g (0,03 Mol) Triäthylamin 4 Stdn. im Druckrohr auf 190° erhitzt. Als Reaktionsprodukt erhält man 4,4 g (97% d. Th.) 2-Thiophthalid.

Versuch Nr. 35:

Ein völlig gleiches Ergebnis wird durch 3stdg. Erhitzen von 1-Thiophthalid und Triäthylamin auf dem siedenden Wasserbad erreicht.

Über die thermische Umlagerung von Chinolacetaten

Von

E. Zbiral, F. Wessely* und E. Lahrman

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 22. Februar 1960)

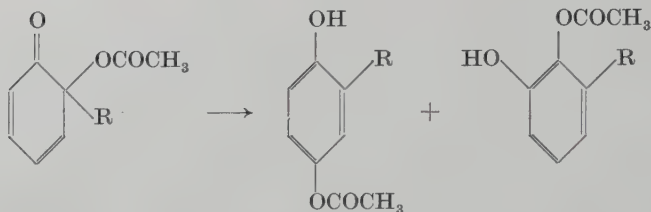
Zum Unterschied von der Dienon-Phenolumlagerung der o- und p-Chinolacetate entstehen bei der thermischen Behandlung (kurzzeitiges Erhitzen in der Gasphase auf 450°) in sehr guter Ausbeute Monoacetate von Hydrochinon- bzw. Brenzcatechinderivaten. Es wird für diese Reaktion ein der Claisen-Umlagerung entsprechender Mechanismus vorgeschlagen.

Die in der letzten Arbeit¹ berichteten, sehr interessanten thermischen Umlagerungsreaktionen der o-Benzochinole zu Acetylcyclopentenonen veranlaßten uns, auch die o-Benzo-chinolacetate den gleichen Reaktionsbedingungen, das heißt kurzzeitigem Erhitzen auf 450°, zu unterwerfen. Die dabei gefundenen Reaktionsprodukte zeigten, daß hier ein ganz anderer Reaktionsweg beschritten wird als bei den o-Benzo-chinolen. Es entstehen jeweils die entsprechenden Hydrochinon-monoacetate bzw. die Brenzcatechin-monoacetate. Hingegen bilden sich keine Resorcin-abkömmlinge, wie das der Fall ist bei der Dienon-Phenolumlagerung der o-Chinolacetate². Alle Umlagerungen verliefen fast rückstandslos. Die Summe der Ausbeute an beiden Monoacetaten betrug meistens 80% d. Th., während das Verhältnis von Brenzcatechin-monoacetat- zu Hydrochinon-monoacetat-Derivat ungefähr 4:1 betrug. Die Umlagerung kann man allgemein folgendermaßen formulieren:

* Zum 65. Geburtstag Herrn Prof. Dr. Hermann Mark in dankbarer Verbundenheit!

¹ E. Zbiral, F. Wessely und E. Lahrman, Mh. Chem. **91**, 92 (1960).

² B. Witkop und S. Goodwin, Exper. [Basel] **8**, 377 (1952); S. Goodwin und B. Witkop, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 179 (1957); F. Wessely und W. Metlesics, Mh. Chem. **85**, 637 (1954); W. Metlesics, F. Wessely und H. Budzikiewicz, Tetrahedron **6**, 345 (1959); H. Budzikiewicz und W. Metlesics, J. Org. Chem. **24**, 1125 (1959).



Nach einem orientierenden Versuch mit I zeigte sich, daß unter sonst gleichen Bedingungen, aber bei tieferer Temperatur (310°) keinerlei Veränderungen eintreten.

Die Trennung der beiden isomeren Acetate gelang durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck. Wenn man hingegen die entsprechenden zweiwertigen Phenole isolieren will, so gelingt dies ohne größere Schwierigkeiten durch fraktionierte Vakuumdestillation des nach der Verseifung der Monoacetate erhaltenen Isomerengemisches. Die Tab. 1 orientiert über die bisherigen Versuche.

Die Verhältnisse scheinen hier so zu liegen, daß man — von jedem o- oder p-Chinolacetat ausgehend, sofern dieses mindestens ein unsubstituiertes C-Atom 4 oder 6 besitzt — die Reaktionsprodukte voraus-

Tabelle 1

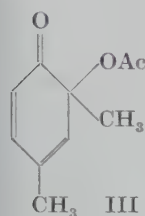
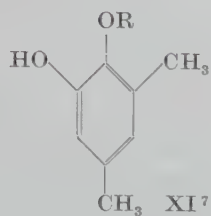
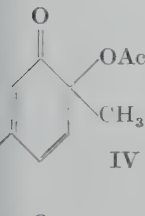
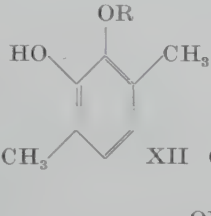
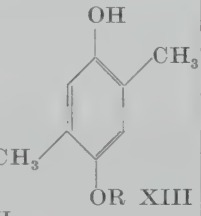
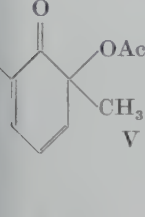
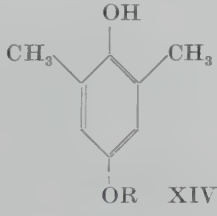
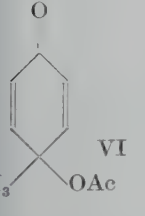
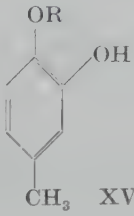
Eingesetztes Chinolacetat	Umlagerungsprodukte R = COCH ₃	Deren Verseifungs- produkte R = H	Ausbeute
 I	 VII	 VIII	VIIa ³ VIIIa ⁴ VII + VIII
 II	 IX	 X	IXa ⁵ Xa ⁶ IX + X =

³ Fahlberg, List & Co., Friedländer Fortschr. Teerf. **11**, 191 (1912).

⁴ R. H. C. Neville und A. Winther, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2979 (1882).

⁵ W. Baker, H. F. Bondy, J. Gumb und D. Miles, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1615.

⁶ E. Nölting und S. Forel, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 2673 (1885).

ersetztes Chinolacetat	Umlagerungsprodukte R = COCH ₃	Deren Verseifungs- produkte R = H	Ausbeute
 III	 XI ⁷	XIa ⁸	XI = 80%
 IV	 XII	 XIII	XIIa ⁵ XIIIa ⁹ XII + XIII = 70%
 V	 XIV	XIVa ¹⁰	XIV = 60%
 VI	 XV	XVa ¹¹	XV = 50—60%

sagen kann. Untersuchungen an Chinolacetaten, welche die genannte Bedingung nicht erfüllen, wie z. B. das 2,4,6-Trimethyl-o-benzochinolacetat, sind noch im Gange. Die thermische Behandlung der o- oder p-Chinolacetate dürfte sich vor allem wegen der Einfachheit ihrer Ausföhrung und der Zugänglichkeit der Chinolacetate in präparativer Hinsicht

⁷ F. Wessely und E. Schinzel, Mh. Chem. **84**, 976 (1953).

⁸ W. R. Hodgkinson und L. Limpach, J. Chem. Soc. [London] **63**, 108 (1893).

⁹ A. v. Rad, Ann. Chem. **151**, 164 (1869).

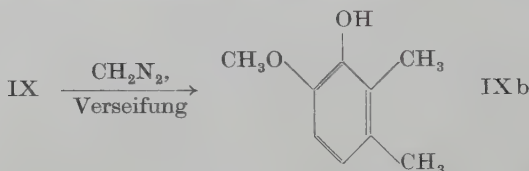
¹⁰ E. Nötling und Th. Baumann, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1151 (1885).

¹¹ H. Müller, Jber. Fortschr. Chem. **1864**, 525.

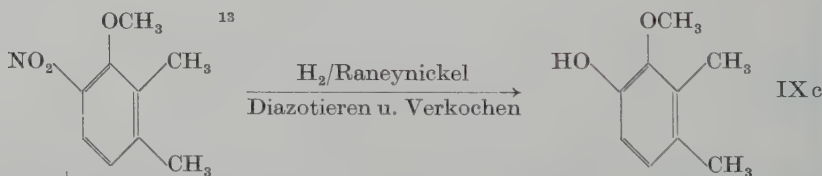
für die Darstellung sowohl definierter Monoacetate der Brenzcatechine und Hydrochinone, als auch der entsprechenden freien, sonst schwerer zugänglichen Dihydroxyverbindungen eignen.

Der Beweis für die Stellung des Acetoxyrestes im Brenzcatechin-derivat XI wurde auf folgende Weise erbracht: Die Verbindung zeigte denselben Schmp. wie das von *F. Wessely* und *E. Schinzel*¹¹ schon früher erhaltene 1-Hydroxy-2-acetoxy-3,5-dimethylbenzol. Zur Bestätigung der Identität führten wir XI durch Umsetzung mit CH_2N_2 und nachfolgende Verseifung in das 2,4-Dimethyl-6-methoxyphenol XI b vom Schmp. 32° über; diese Verbindung wurde bereits von *St. L. Cosgrove* und *W. A. Waters*¹² beschrieben.

Die Stellung des Acetatrestes in IX bewiesen wir, wie folgt:



Der Monomethyläther IX b hatte einen Schmp. von 95° und war nicht identisch mit dem auf folgendem Weg hergestellten Monomethyläther IX c.



Die Phenylurethane von IX b und IX c zeigten den gleichen Schmp., das Gemisch der beiden Derivate jedoch wies eine erhebliche Schmp.-Depression auf.

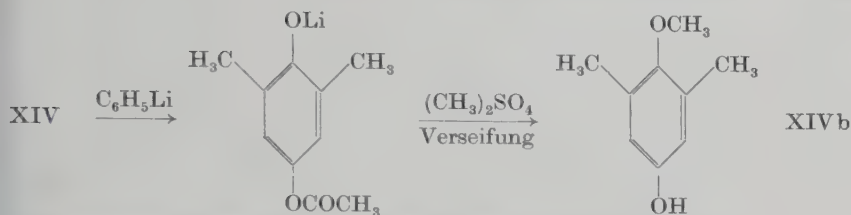
Bei dem aus VI erhaltenen Monoacetat des Homobrenzcatechins konnte auf dem gleichen Weg wie bei IX die Konstitution XV mit der p-Stellung der Acetatgruppierung zur vorhandenen Methylgruppe nachgewiesen werden.

Die Stellung des Acetatrestes in dem Brenzcatechinmonoacetat VII wurde in Analogie zu IX und XI gefolgert. Für XII erübrigt sich eine Konstitutionsbestimmung wegen der symmetrischen Anordnung der Substituenten.

Die Stellung des Acetatrestes im Hydrochinon-monoacetat XIV konnte auf folgendem Weg bestätigt werden:

¹² *St. L. Cosgrove* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 3189.

¹³ *F. v. Bruchhausen*, Arch. Pharm. **263**, 594 (1925).

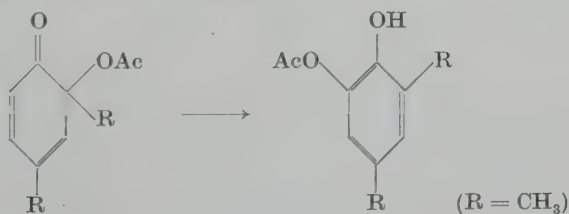


Die Methylierung von XIV mit CH_2N_2 führte selbst nach Wochen nicht zum gewünschten Ergebnis, so daß wir uns der sehr gut vor sich gehenden Methylierung durch Umsetzung des Li-Phenolates mit Dimethylsulfat bedienten. Das so erhaltene XIV b erwies sich im Schmp. und Mischschmp. als identisch mit dem 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenol¹⁴.

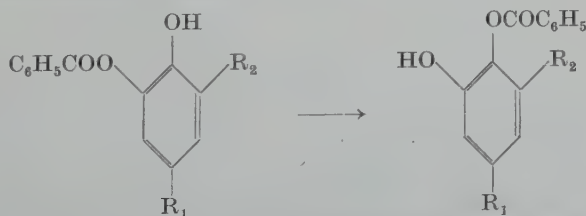
Die Stellung des Acetatrestes in VIII ist nicht streng bewiesen; die Formel ist in Analogie zu XIV aufgestellt. Für X und XIII erübrigt sich die Konstitutionsermittlung wegen deren Symmetrie.

Bei der Betrachtung der Formeln der in der Tab. 1 angeführten zweiwertigen Phenole kann man feststellen, daß das zweite phenolische Hydroxyl sich jeweils in einer o- oder p-Stellung zum ursprünglichen Carbonylsauerstoff befindet. Deshalb war anzunehmen, daß der Acetoxyrest im Verlaufe der Umlagerung zunächst in diese Stellungen wandert. Die für die Hydrochinon-monoacetate angegebenen Konstitutionsformeln (VIII, XIV) bestätigten diese Annahme.

Für die Brenzcatechin-monoacetate war daher folgende Konstitution zu erwarten:

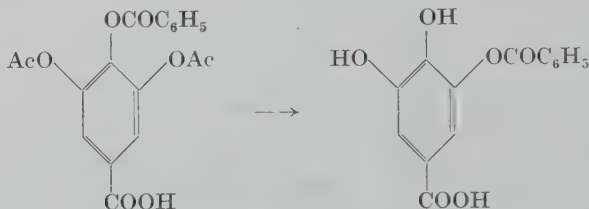


Wir fanden jedoch, wie oben angeführt, den Acetatrest an der Stelle des ursprünglichen Carbonylsauerstoffes. Daraus schließen wir, daß im Verlauf der Umlagerung auch eine Umacylierung erfolgt. Über ganz analoge Fälle berichtet bereits Waters¹².



¹⁴ W. Baker und N. C. Brown, J. Chem. Soc. [London] 1948, 2303.

Ebenso konnte *E. Fischer*¹⁵ Umesterung an Estern der Gallussäure feststellen.



Auf der Suche nach einem allgemeinen Reaktionsprinzip, dem sich die thermische Umlagerung der o- und p-Chinolacetate einordnen ließe, fiel uns die Ähnlichkeit mit den p-Claisen-Umlagerungen auf.

Wie durch die neueren Arbeiten, vor allem von *H. Schmid* und Mitarbeitern¹⁶ sowie *J. P. Ryan* und *P. R. O'Connor*¹⁷ streng bewiesen wurde, verläuft die thermische p-Claisen-Umlagerung in allen von diesen Autoren untersuchten Fällen intramolekular. Als ein typisches Beispiel wurde für die Umlagerung des 2,6-Diallylphenyl-allyläthers (A) folgendes Schema (das durch Untersuchung mit ¹⁴C bewiesen wurde) angegeben (s. S. 337).

Hiernach wandert der Allylrest in einem ersten Reaktionsschritt quasicyclisch unter Verschiebung (Inversion) der Doppelbindung vom Äthersauerstoff zum o-Kohlenstoffatom des Ringes. Als Zwischenstufe, die in diesem Fall nicht isoliert wurde, wurde ein 3,5-Cyclohexadienon-system B angenommen. In einem zweiten Schritt geht das ursprüngliche α -C-Atom des Allylrestes eine Bindung mit dem zum Sauerstoffatom p-ständigen C-Atom ein. Zugleich löst sich die C—C-Bindung zwischen dem γ -C-Atom des Allylrestes und dem o-C-Atom des Ringes, und der Allylrest wandert so, wieder einen quasicyclischen Zustand durchlaufend, unter abermaliger Inversion in p-Stellung. Anschließend aromatisiert sich in einer dritten Stufe das Ringsystem (3) unter Wanderung des p-ständigen Protons an den Sauerstoff.

Einen weitgehend damit übereinstimmenden Mechanismus formulierten schon *C. D. Hurd* und *M. A. Pollack*¹⁸.

Es gelang zuerst *H. Conroy* und *R. A. Firestone*^{19a}, bei einem 2,6-Dimethylphenyl-allyläther das bei dem ersten Schritt der Umlagerung

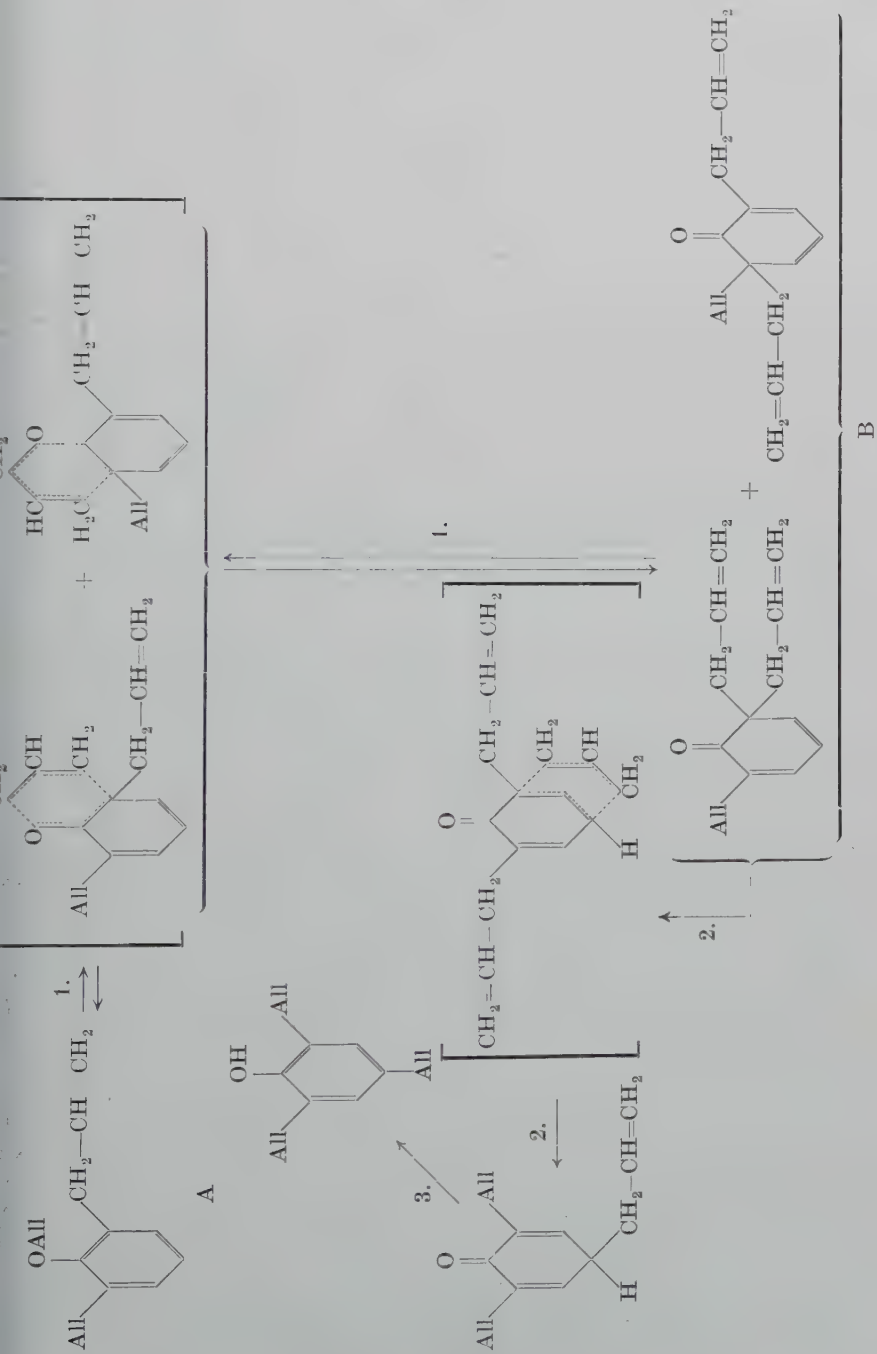
¹⁵ *E. Fischer*, *M. Bergmann* und *W. Lipschitz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 45 (1918).

¹⁶ *H. Schmid* und *K. Schmid*, Helv. Chim. Acta **36**, 489, 687 (1953); *K. Schmid*, *W. Haegle* und *H. Schmid*, Exper. [Basel] **9**, 414 (1953); Helv. Chim. Acta **37**, 1080 (1954).

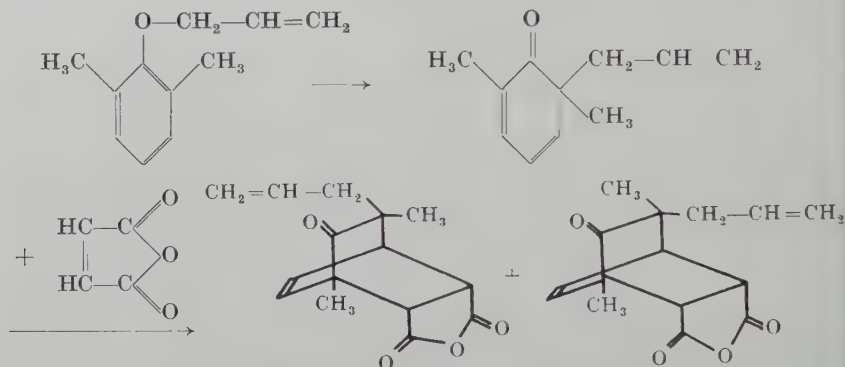
¹⁷ *J. P. Ryan* und *P. R. O'Connor*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5866 (1952).

¹⁸ *C. D. Hurd* und *M. A. Pollack*, J. Org. Chem. **3**, 550 (1939).

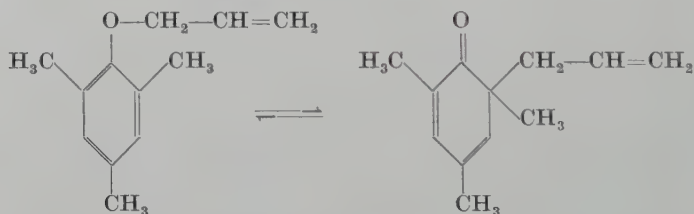
¹⁹ *H. Conroy* und *R. A. Firestone*, a) J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2530 (1953); b) ebda. **78**, 2290 (1956).



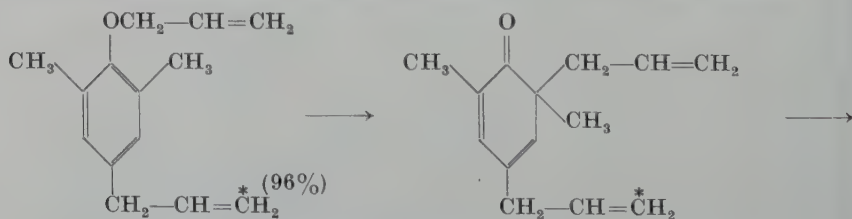
entstandene 2,6-Dialkyl-2-allylcyclohexadien-(3,5)-on-(1) als Maleinsäureanhydrid-addukt abzufangen, zu isolieren und seine Konstitution zu beweisen.



F. Kalberer, K. Schmid und H. Schmid²⁰ konnten weiterhin, nachdem von H. Conroy und R. A. Firestone^{19b} (resp. D. Y. Curtin²¹) die Reversibilität der *o*-Claisen-Umlagerung

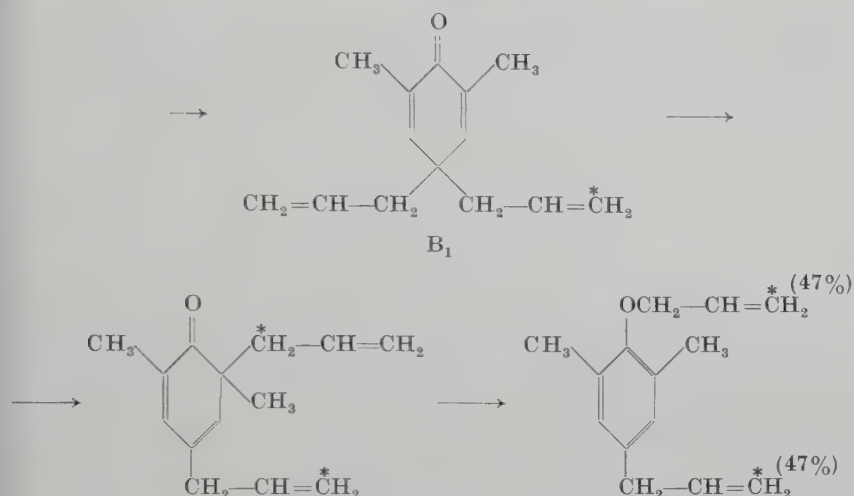


am 2,4,6-Trimethylphenyl-allyläther festgestellt worden war, unter Bestätigung dieser Ergebnisse die Reversibilität der zweiten Wanderung des Allylrestes von der *o*- zur *p*-Stellung für die Umlagerung des markierten 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-allyläthers beweisen und zugleich durch Messung der Verteilung der Aktivität das instabile *p*-Cyclohexadienon-zwischenprodukt (B₁) zum ersten Mal indirekt nachweisen.

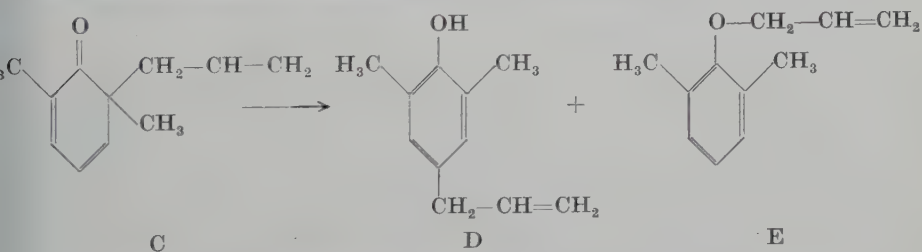


²⁰ F. Kalberer, K. Schmid und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **39**, 555 (1956).

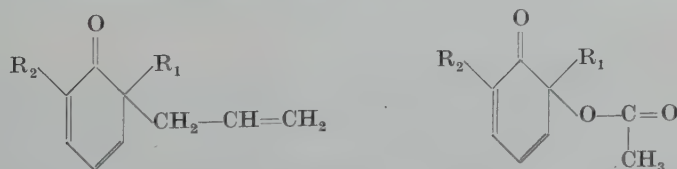
²¹ D. Y. Curtin und H. W. Johnson, jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2276 (1954).



Da somit die Dienone indirekt und direkt als Zwischenprodukt der *Claisen*-Umlagerung bewiesen wurden, stellten *D. Y. Curtin* und *R. J. Crawford*²² zuerst das 2,6-Dimethyl-2-allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1) (C) dar und lagerten sowohl das Monomere als auch dessen Dimeres thermisch um. Während das Dimere bei 120° nur in das entsprechende p-Allylphenol D übergeht, unterliegt das monomere Dienon bereits bei etwas über 70° in Cyclohexanlösung sowohl der p-Umlagerung zu D als auch der Retro-o-*Claisen*-Umlagerung zu E im Verhältnis 2,7 : 1.

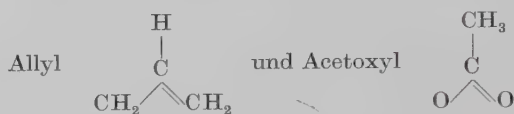


Wenn man nun das als Zwischenprodukt der *Claisen*-Umlagerung eindeutig erwiesene 2-Alkyl-2-allyl-o-cyclohexadienonsystem mit dem



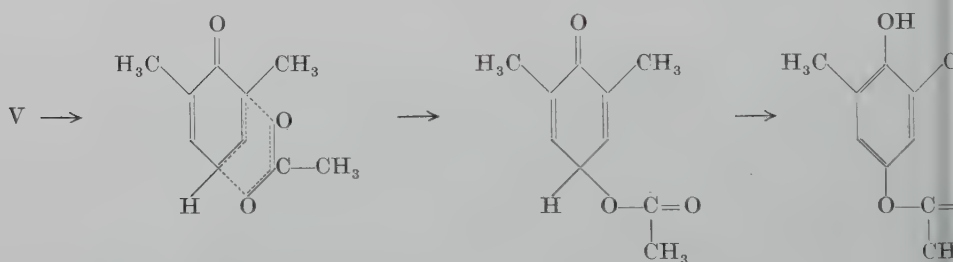
²² *D. Y. Curtin* und *R. J. Crawford*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3156 (1957).

analogen Cyclohexadienonsystem der o-Chinolacetate vergleicht, fällt eine weitgehende Ähnlichkeit auf. Sie besteht nicht nur hinsichtlich des Ringsystems, sondern auch hinsichtlich der am C₂ gebundenen Substituenten

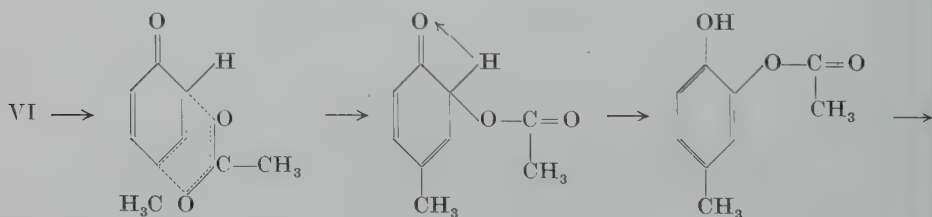


Man kann den Acetoxy-Rest als „allylanalogen“ Substituenten auffassen.

Unter diesem Aspekt lassen sich die von uns erhaltenen thermischen Umwandlungsprodukte der o-Benzochinolacetate zwanglos erklären:



Ebenso kann der Verlauf der thermischen Umwandlung des 4-Methyl-p-benzochinolacetates (VI) zu einer „Retro-p-Claisen-Umlagerung“ in Analogie gesetzt werden:

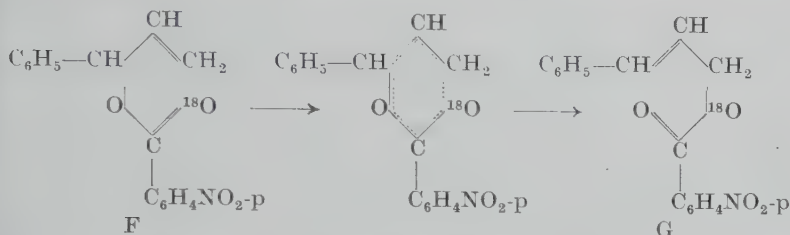


Unseres Wissens ist es allerdings bisher nicht gelungen, ein entsprechend reines p-Alkylallyl-cyclohexadienon darzustellen und an diesem die Retro-p-Umlagerung zu studieren.

Eine weitgehend analoge thermische Umwandlung eines α -Phenylallyl-p-nitrobenzoats (F) zum p-Nitrobenzoesäureester des Zimtalkohols (G) wurde von H. Burton und Ch. K. Ingold²³ bereits früher aufgefunden

²³ H. Burton und Ch. K. Ingold, J. Chem. Soc. [London] **1928**, 904.

und später von *E. A. Braude* und *D. W. Turner*²⁴ mit markiertem Sauerstoff untersucht:



Aus der Stellung des ^{18}O nach der thermischen Behandlung folgerten die Autoren, daß die Umlagerung auf dem oben beschriebenen Wege verläuft.

Wenn hingegen in den von uns untersuchten o-Chinolacetaten die o- und die p-Stellung zur CO-Gruppe unsubstituiert ist (I, II, IV), erhält man, wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, neben den nach dem obigen Reaktionsmechanismus zu erwartenden Hydrochinon-monoacetaten in größerer Menge Brenzcatechin-monoacetate.

Bei deren Bildung handelt es sich um o,o'-Umlagerungen; d. h. es enthalten die Reaktionsprodukte einen ursprünglich am o-C-Atom gebundenen *Substituenten* am o'-C-Atom.

Eine analoge Umlagerung wurde auch in der Reihe der Allylphenyläther am Beispiel des 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-allyläthers von *F. Kalberer*, *K. Schmid* und *H. Schmid*²⁰ als eine zu 12% verlaufende Teilreaktion angenommen. Desgleichen wurde bei der thermischen Umlagerung des 2,4,6-Trimethylphenyl-allyläthers eine o,o'-Wanderung zur Diskussion gestellt.²⁵

Über die Evidenz derartiger Umlagerungen liegen jedoch noch keine endgültigen Versuche vor. Wir wollen also für die von uns beobachtete o,o'-Umlagerung trotz der naheliegenden Analogie noch keine Aussagen über den näheren Verlauf der Reaktion machen.

Die für alle in dieser Arbeit beobachteten Umlagerungen vorgeschlagenen Mechanismen haben hypothetischen Charakter. Sie stützen sich im wesentlichen auf die oben angeführten Arbeiten¹⁵⁻²⁵.

Ein Beweis ließe sich in unserem Falle durch Indizierung der Acetoxygruppe mit ^{18}O erbringen. Wir hoffen, solche Versuche durchführen zu können.

Der eine von uns, *E. Z.*, dankt der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für eine großzügig gewährte Subvention aus den Mitteln der *Seegen-Stiftung*.

²⁴ *E. A. Braude* und *D. W. Turner*, *Chem. and Ind.* **74**, 1223 (1955).

²⁵ *P. Fahrni* und *H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1102 (1959).

Beschreibung der Versuche*

1. Thermische Umlagerung

Die Pyrolyse wurde in allen Fällen gleich ausgeführt: In ein ca. 70 cm langes und 0,75 cm weites Rohr aus schwerschmelzbarem Glas, welches einseitig zugeschmolzen und am anderen Ende zu zwei Kugeln aufgeblasen war, wurden 3—4 g Chinolacetat so eingebracht, daß sie sich ganz am zugeschmolzenen Ende befanden. Nach dem Anlegen des Wasserstrahlvakuum wurde das Glasrohr durch einen 20 cm langen, waagrechten, elektrischen Widerstandsofen geschoben. Der Ofen hatte im Inneren eine Temperatur von 440 bis 450° C. In dem Maße, in dem der Ofen dann langsam und stetig (im Verlaufe ca. 1 Stde.) über die Substanz geschoben wurde, destillierte die Ausgangs-Verbindung durch die Erhitzungszone und das Umlagerungsprodukt schlug sich im vorderen Teil des Rohres nieder. Nach dem Erkalten des Rohres wurden die Reaktionsprodukte mit Äther aus dem Rohr gespült und aufgearbeitet.

2. Isolierung der Umlagerungsprodukte

a) Das aus 4 g 2-Methyl-o-benzochinolacetat (I) erhaltene ölige Reaktionsprodukt destillierten wir im Vak. Bei 70—120°/0,1 Torr ging ein gelbliches Öl über, welches fast vollständig kristallisierte. Ein geringer, schwer destillierbarer Rückstand wurde verworfen. Das Destillat stellte das mit wenigen öligen Nebenprodukten verunreinigte Gemisch von VII und VIII in 85% Rohausbeute dar.

Zur Reinigung preßten wir zunächst auf einer Tonplatte ab und kristallisierten aus Petroläther um. Auf diese Weise erhielten wir 2,6 g des Gemisches VII und VIII in farblosen Kristallen mit einem Schm.-Intervall von 65—85°.

An diesem so vorgereinigten Produkt haben wir viele Trennungsv erfahren vergeblich versucht. Folgender Weg führte zum Erfolg: 1 g des Gemisches wurde der Wasserdampfdestillation im Vak. (12 Torr) bei 30—35° unterworfen. Mit 18 l Wasser gingen 0,6 g VII (39% Ausb., bezogen auf ursprünglich umgelagertes Chinolacetat), über, welches mit Äther aus dem Wasser extrahiert wurde und nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmp. von 80—83° aufwies.

$C_9H_{10}O_3$ (166,17). Ber. C 65,05, H 6,07. Gef. C 65,10, H 6,18.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation extrahierten wir 0,35 g Rohprodukt von VIII. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther und fraktionierter Sublimation in einem Glasrohr, in dem durch Überschieben eines beheizten Kupferrohres ein sich über ca. 15 cm erstreckendes Temperaturgefälle von ca. 200° erzeugt wurde, zeigte VIII einen Schmp. von 99—100°. Ausbeute 11% d. Th. (bezogen auf umgelagertes I).

$C_9H_{10}O_3$ (166,17). Ber. C 65,05, H 6,07. Gef. C 65,20, H 6,26.

Die Summe der nach der Wasserdampfdestillation isolierten Monoacetate betrug 75% des eingesetzten Gemisches. Die Mengen der isolierten reinen Isomeren VII und VIII standen ungefähr im Verhältnis 3:1. Bei der weiter unten (S. 344) beschriebenen Verseifung des Gemisches der beiden Isomeren

* Sämtliche Schmp.-Bestimmungen wurden im Kofler-Apparat (Thermometerablesung) ausgeführt. Die Destillationen und Sublimationen wurden, wenn nicht anders angegeben, im Kugelrohr ausgeführt. Die Destillations- bzw. Sublimationstemperaturen sind Luftbadtemperaturen.

konnten die entsprechenden zweiwertigen Phenole in einem Mengenverhältnis von 4:1 isoliert werden. Daraus geht hervor, daß bei der Wasserdampfdestillation noch ein Teil von VII im Rückstand verblieb.

b) Vom 2,3-Dimethyl-o-benzochinolacetat (II) wurden 3,2 g der thermischen Umlagerung unterworfen. Die Destillation des Reaktionsproduktes im Vak. ergab 2 Fraktionen:

1. 65—75°, 0,01 Torr, gelbliches Öl, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Ausb. 5—10% d. Th.

2. 100—120°/0,01 Torr, farblose, mit etwas Öl verunreinigte Kristalle, die ein Gemisch von IX und X in 80% Rohausbeute darstellen. Der undestillierbare, geringe Rückstand wurde verworfen. Fraktion 2. wurde aus Petroläther umkristallisiert und ergab ein farblos kristallisierendes Gemisch von IX und X in 70% Ausbeute.

Von diesem Gemisch wurden 0,8 g der Wasserdampfdestillation im Vak. unterworfen. Aus den übergetriebenen 18 l Wasser wurden 0,4 g IX extrahiert (35% Ausb., bezogen auf zur Umlagerung eingesetztes II). Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther lag der Schmp. bei 116—118° (Umwandlungsp. bei 94—96°).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65, H 6,72. Gef. C 66,39, H 6,90.

Aus der verbleibenden wäßrigen Lösung wurden 0,4 g Öl extrahiert. Destillation im Vak. ergab 2 Fraktionen:

1. 90—100°/0,005 Torr, farbloses Öl (wahrscheinlich ein Gemisch von IX und X mit Verseifungsprodukten).

2. 120—140°/0,005 Torr, 0,16 g gelbliche Kristalle X, Ausb.: 14% d. Th. (bezogen auf umgelagertes Chinolacetat II), die nach dem Umkristallisieren und Sublimieren (90—100°/0,05 Torr) einen Schmp. von 98—99,5° C aufwiesen.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65, H 6,72. Gef. C 66,85, H 6,80.

Daraus ergibt sich ein Mengenverhältnis IX/X (rein) = 2,5:1.

c) Das 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat (III) ergab bei der thermischen Behandlung ein zähes, braunes Öl. Bei der Destillation im Vak. ging XI bei 110—120°/0,1 Torr als gelbliches, viskoses Öl über; es erstarrte fast völlig. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther zeigten die farblosen Kristalle (XI) einen Schmp. von 99—101°. Ausb. 80% d. Th.

d) 1,2 g 2,5-Dimethyl-o-benzochinolacetat (IV) wurden nach der allgemeinen Vorschrift pyrolysiert. Das ölige Reaktionsgemisch wurde im Vak. destilliert und folgende Fraktionen erhalten:

1. Bis 80°/0,05 Torr, sehr geringe Menge eines gelblichen Öles, mit dessen Aufklärung wir noch beschäftigt sind.

2. 90—110°/0,01 Torr, 0,85 g farbloses Öl, welches vollständig kristallisierte. Es stellt das Gemisch von XII und XIII in 70% Ausb. dar.

Da bei XII und XIII eine Ermittlung der Stellung des Acetoxyrestes nicht notwendig ist, wurde das Isomerengemisch nicht weiter aufgetrennt, sondern als solches verseift (siehe S. 344).

e) Das aus 2 g 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetat (V) erhaltene gelbliche, ölige Reaktionsgemisch wurde der Destillation im Vak. unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf (60—80°/1 Torr) ging die Hauptmenge bei 90 bis

130°/0,1 Torr als Öl über, welches weitgehend erstarrte. Der undestillierbare Rückstand wurde nicht weiter untersucht. Die Hauptmenge wurde zweimal aus Petroläther umkristallisiert und bei 100—110°/0,2 Torr erneut destilliert. Der Schmp. der so gereinigten Verbindung XIV lag bei 94—95°. Ausb. 60% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65, H 7,72. Gef. C 67,33, H 7,31.

f) Bei der Pyrolyse von 2 g 4-Methyl-p-benzochinolacetat (VI) erhielten wir XV als gelbes Öl, das auch nach der Destillation im Vak. bei 110 bis 120°/1 Torr nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Ausb. betrug ca. 60% d. Th.

3. Verseifung der Acetoxyphebole

In allen Fällen erhitzen wir entweder das betreffende reine Acetoxyphebole oder das gereinigte Gemisch der isomeren Produkte der thermischen Umlagerung 1 Stde. in einer Stickstoffatmosphäre mit 10proz. H_2SO_4 unter Rückfluß. Anschließend wurde die saure Lösung ausgeäthert und die bei der Verseifung entstandenen 2-wertigen Phenole durch Destillation im Vak. voneinander getrennt.

a) Die *Verseifung* von VII lieferte die bei 70—90°/1 Torr übergelende, farblos kristallisierende Verbindung VII a, die nach dem Umlösen aus Petroläther und erneuter Destillation einen Schmp. von 65—67° aufwies. Mit absol. alkohol. Eisen(III)-chloridlösung ergab VII a eine Grünfärbung und beim Durchschütteln mit Ag_2O färbte sich eine absol. äther. Lösung von VII a dunkelrot. Dies deutet auf o-Chinonbildung hin. Somit zeigen beide Reaktionen das Vorliegen einer Brenzcatechingruppierung an. Von den beiden Monomethyl-brenzcatechinen wird für das Iso-homobrenzcatechin ein Schmp. von 68° C³ angegeben. Mit dem Homobrenzcatechin, das den gleichen Schmp. hat, gab VII a im Gemisch eine erhebliche Depression.

b) Das *Verseifungsprodukt* von VIII (VIII a) destillierte bei 100 bis 115°/0,5 Torr über und kristallisierte fast vollständig. Nach dem Umlösen aus Petroläther zeigte VIII a einen Schmp. von 124—126° C. Der Mischschmp. mit einer authentischen Probe Toluhydrochinon⁴ ergab keine Depression.

Um das Verhältnis des Brenzcatechin-monoacetats zum Hydrochinon-monoacetat, das im rohen Reaktionsgemisch vorlag, festzustellen, wurden 0,88 g Gemisch, welches durch einmalige Destillation (70—130°/0,1 Torr) von den harzigen Nebenprodukten befreit wurde, nach obiger Vorschrift verseift.

Das Verseifungsprodukt wurde nach dem Verjagen der gebildeten Essigsäure destilliert:

1. Bei 80—90°/0,3 Torr ging VII a als farblos kristallisierende Substanz über. 0,45 g = 69% d. Th.

2. Bei 100—120° C/0,5 Torr gingen 0,110 g VIII a = 17% d. Th. als farbloses Öl über, welches vollständig erstarrte. Demnach ist das Verhältnis VII a/VIII a gleich 4/1.

c) Die Aufarbeitung des *Verseifungsproduktes* von IX lieferte IX a als farblose Kristalle, die bei 60°/0,005 Torr sublimierten, einen Schmp. von 84—85° C zeigten und mit Ag_2O in absol. Äther ein dunkelrotes, sich rasch zersetzendes o-Chinon ergaben. Von den Dimethylbrenzcatechinen stimmt nur das 3,4-Dimethylbrenzcatechin im Schmp. (84—85°⁵) mit IX a überein.

d) Die Verbindung X a, die wir durch Verseifung von X erhielten, sublimierte bei $80^{\circ}/0,05$ Torr und stimmte im Schmp. $221-222^{\circ}\text{C}$ (unter teilweiser Zersetzung) mit dem in der Literatur angegebenen von $221^{\circ 6}$ überein.

e) Die saure Verseifung von XI ergab ein gelbes Öl (XI a), das vollständig kristallisierte. Bei der Destillation im Vak. ging XI a bei $90-100^{\circ}/0,1$ Torr über und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmp. von 72° . Mit Ag_2O in absol. Äther tritt eine Dunkelrotfärbung auf (o-Chinon). Der Schmp. stimmt mit dem in der Literatur für das 3,5-Dimethylbrenzcatechin angegebenen ($73-74^{\circ}$) überein.

f) Das Gemisch der Acetoxyphenole XII und XIII wurde zweimal sublimiert und aus Petroläther umkristallisiert. Derart gereinigt (Schmp. $80-93^{\circ}$) unterwarfen wir es der sauren Verseifung nach obiger Vorschrift. Das kristalline Verseifungsprodukt sublimierten wir im Vak.:

1. Fraktion $80-100^{\circ}/1$ Torr farblose Nadeln XII a, die im Schmp. $99-101^{\circ}$ mit dem von W. Baker, H. F. Bondy, J. Gumb und D. Miles⁵ beschriebenen 3,6-Dimethylbrenzcatechin (Schmp. 101°) übereinstimmten.

Als 2. Fraktion sublimierte XIII a bei $110-120^{\circ}/0,1$ Torr und zeigte nach erneuter Sublimation bei $100-110^{\circ}/0,01$ Torr (vorweg sublimierte eine kleine Menge XII a) einen Schmp. von $215-217^{\circ}$.

Der Mischschmp. mit einer authentischen Probe 2,5-Dimethylhydrochinon⁹ ergab keine Depression.

g) XIV a, das bei der Verseifung von XIV als farblos kristallisierende Verbindung entstand, wies nach einmaligem Sublimieren im Vak. bei 110 bis $120^{\circ}/0,05$ Torr einen Schmp. von $150-151,5^{\circ}$ auf. Von den Isomeren des Dimethylhydrochinons stimmt das 3,5-Dimethylhydrochinon im Schmp. (149 bis 151° mit XIV a überein.

h) Als Verseifungsprodukt des bei der Pyrolyse erhaltenen Acetoxyphenols XV isolierten wir in quantitativer Ausbeute Homobrenzcatechin XV a, dessen Schmp. nach Destillation im Vak. und Umkristallisation aus Benzol-Petroläther bei $61-64^{\circ}$ lag und bei der Mischprobe mit einem authentischen Präparat keine Depression ergab.

4. Bestimmung der Stellung der Acetoxygruppe Darstellung der Monoäther

a) Um in XI die Stellung des Acetoxyls festzulegen, methylierten wir die Verbindung nach der von Waters angegebenen Vorschrift¹². Aus 1,5 g der Verbindung XI erhielten wir 1,25 g des entsprechenden Methyläthers.

Durch Verseifen mit 0,25 n NaOH unter Stickstoff erhielten wir das freie Methoxyphenol XI b, das nach der Vak.-Destillation farblos kristallisierte und in Übereinstimmung mit Waters¹⁵ einen Schmp. von 32° zeigte. Ausb. 85% d. Th.

Um die Nichtidentität von XI b mit dem von W. R. Hodgkinson und L. Limpach⁸ dargestellten 2-Methoxy-3,5-dimethylphenol XI c zu beweisen, führten wir die beiden Verbindungen in ihre Phenylurethane über.

Das Phenylurethan der Verbindung XI b mit dem Schmp. von $155,5-158^{\circ}$ gab, mit dem Phenylurethan von XI c (Schmp. von $166-171^{\circ}$) gemischt, eine erhebliche Depression. Hieraus folgt, daß XI b das 2-Methoxy-4,6-dimethylphenol ist.

b) 0,1 g IX *methylierten* wir analog XI. Der aus dem Reaktionsgemisch isolierte Äther war unlöslich in verd. Lauge und auch nach der Destillation im Vak. (bei 50°/0,1 Torr) nicht zur Kristallisation zu bringen. Die Verseifung in überschüssiger 2 n NaOH unter Stickstoff ergab das freie Methoxyphenol IX b, das bei 50—60°/0,1 Torr sublimierte. Der Schmp. lag bei 94 bis 95°. Das Phenylurethan (Schmp. 126—130°) zeigte im Gemisch mit dem Phenylurethan (Schmp. 124—126°) des auf nachfolgend beschriebenem eindeutigen Wege hergestellten IX c eine erhebliche Schmp.-Depression.

Zur Darstellung von IX c wurden analog zur Vorschrift von *F. v. Bruchhausen*¹³ 2,7 g 2,3-Dimethyl-6-nitrophenol mit 1 g 50proz. NaOH und 1 ml Methanol vermischt. Die dabei entstandene rote Paste wurde nach Trocknung im Trockenschrank bei 10° mit 1,2 g Toluol und 4 g Dimethylsulfat 2 Stdn. unter Rückfluß auf 110—120° erwärmt. Anschließend gaben wir 5 ml Wasser hinzu und kochten kurz zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats auf. Der mit Äther extrahierte Methyläther wurde im Vak. bei 125—130°/9 Torr destilliert. Ausb.: 1,9 g.

1,9 g des Methyläthers nahmen bei der Hydrierung in 200 ml Äthanol mit Raney-Ni ca. 1 l Wasserstoff auf und ergaben nach dem Filtrieren, Verjagen des Äthanol und Destillieren im Vak. bei 85—90°/0,5 Torr 1,2 g 3-Methoxy-4-aminoxylol.

Analog der Vorschrift von *L. Limpach*^{26 a} wurden 1,2 g 3,4-Dimethyl-2-methoxy-anilin in einer Mischung von 6 g konz. H₂SO₄ und 100 ml Wasser in der Wärme gelöst und bei 0° unter Eiskühlung mit einer wäßr. Lösung von 1 g NaNO₂ unter Rühren diazotiert. Zur Vervollständigung der Reaktion blieb das Gemisch über Nacht im Eiskasten stehen. Anschließend wurden 20 ml konz. H₂SO₄ und 100 ml Wasser hinzugegeben und das bei der Erhitzung durch die Zersetzung des Diazoniumsalzes entstehende Methoxyphenol IX c im Wasserdampfstrom übergetrieben.

Zur Reinigung wurde die Verbindung in verd. Lauge gelöst, die Lösung filtriert und das Phenol wieder mit CO₂ ausgefällt. Nach erneuter Isolierung und Destillation bei 70—80°/0,8 Torr erhielten wir 0,6 g reines IX c.

c) Die *Methylierung* von XV wurde mit Diazomethan erreicht. Das farblos ölige, in verd. Lauge unlösliche Acetoxy-methoxy-toluol destillierten wir bei 60°/0,1 Torr und unterwarfen es der alkalischen Verseifung in Stickstoffatmosphäre. Nach ½stdg. Erhitzen unter Rückfluß fällten wir das ölige Methoxyphenol XV b mit CO₂ aus und destillierten es nach der Isolierung bei 60°/0,05 Torr. Das farblose Öl²⁷ ergab ein Phenylurethan, das einen Schmp. von 110—112° zeigte und im Gemisch mit einer authentischen Probe des Phenylurethans vom 2-Methoxy-5-methylphenol XV c^{26 b} (Schmp. 140°) eine erhebliche Schmp.-Depression zeigte. Hieraus folgt, daß es sich bei XV b nicht um das 2-Methoxy-5-methyl-, sondern um das 2-Methoxy-4-methylphenol handelt. Dieses muß aber aus dem 2-Acetoxy-5-methylphenol entstehen (XV, S. 333).

d) Um XIV zu *methylieren*, lösten wir ca. 1,8 g in 50 ml absol. Äther und gaben unter starker Kühlung (in einer CO₂/Äthanolmischung) 10 ml 1 n äther. Phenyllithiumlösung hinzu. Das Lithiumphenolat fällt sofort aus; es wird unter möglichst weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß rasch abgesaugt und

²⁶ *L. Limpach*, a) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 4136 (1891); b) ebda. **22**, 350 (1889).

²⁷ *H. Hlasiwetz*, Ann. Chem. **106**, 339 (1858).

mehrere Male mit absol. Äther gewaschen. Noch ätherfeucht wird es in einen Exsikkator gebracht und im Vak. vom Äther befreit. Das trockene Salz trugen wir rasch unter Wasserkühlung in einen doppelten Überschuß frisch destillierten, neutralen Dimethylsulfats ein. Die sich bildenden Klumpen wurden vorsichtig zerstoßen und das Gemisch nach dem raschen Abklingen der Reaktion noch 15 Min. bei Raumtemp. geschüttelt. Anschließend wurden die gebildeten Lithiumsalze in genügend Wasser gelöst, ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vak. destilliert. Der gebildete Methyläther geht mit überschüssigem Dimethylsulfat zusammen bis $90^{\circ}/0,1$ Torr über. Das gesamte Destillat verseiften wir mit überschüssiger 2 n NaOH auf dem siedenden Wasserbad unter Stickstoff in $\frac{1}{2}$ Stde. Das hierbei entstandene Methoxyphenol XIV b fällten wir nach dem Abkühlen durch Einleiten von CO_2 als fast farblose Kristalle aus. Nach der Sublimation bei $60\text{--}70^{\circ}/0,01$ Torr zeigte XIV b einen Schmp. von $85,5\text{--}86,5^{\circ}$. Bei der Mischprobe mit authentischem 4-Methoxy-3,5-dimethylphenol¹⁴ wurde keine Schmp.-Depression beobachtet.

Hochschmelzende Systeme mit Hafniumkarbid und -nitrid

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky und E. Rudy

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität
Wien und der Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft Reutte/Tirol

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Februar 1960)

Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen bilden die Systeme: $\text{HfN}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{TiC}$, $-\text{ZrC}$, $-\text{HfC}$, $-\text{NbC}$, $-\text{TaC}$ sowie $\text{HfC}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{NbN}$ lückenlose Mischreihen. VN und TaN lösen sich in großen Mengen in HfN. Ebenso nimmt HfC sehr viel TaN in fester Lösung auf. Die homogenen Bereiche von ZrC_{1-x} und HfC_{1-x} werden ermittelt.

Von den Pseudozweistoffsystemen der Nitride hochschmelzender Übergangsmetalle der 4 a- und 5 a-Gruppe mit B 1-Struktur sind von P. Duwez und F. Odell¹ alle Kombinationen bis auf jene mit HfN untersucht worden. Auch sind die Systeme mit dem hexagonalen TaN bisher noch unbekannt, obwohl hier das Verhalten hinsichtlich der Mischbarkeit von grundsätzlicher Bedeutung ist.

Über die Systeme zwischen Karbiden und Nitriden findet man bereits bei C. Agte und K. Moers² einige Angaben; ausführliche Untersuchungen stammen ebenfalls von P. Duwez und F. Odell¹. Nicht aufgeklärt sind lediglich die Paare der Monokarbide mit HfN bzw. TaN sowie jene der Mononitride mit ZrC und HfC. Im Rahmen unserer Arbeiten über metallische Hartstoffe haben wir eine Anzahl HfC-haltiger Pseudozweistoffsysteme geprüft.

¹ P. Duwez und F. Odell, J. Electrochem. Soc. **97**, 299 (1950).

² C. Agte und K. Moers, Z. anorg. allg. Chem. **198**, 233 (1931).

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien für die Mischung dienten Metallkarbide bzw. -nitride, die durch Karburierung der entsprechenden Metalloxyde (4 a-Gruppe) oder der Metalle (5 a-Gruppe) bzw. durch Nitrieren entsprechender Metall- oder Hydridpulver hergestellt wurden. Aus den so gewonnenen Hartstoffen, welche analytisch überprüft wurden, stellten wir durch Drucksintern Mischungen (20, 40, 60, 80 Mol^o.) unter Zusatz

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen

System	Reaktions- dauer, Stdn.	Temperatur °C	Atmosphäre
HfN—TiN	6	2200	Stickstoff
HfN—ZrN	6	2000	Stickstoff
HfN—VN	8 1/2	1600	Stickstoff
HfN—NbN bzw. HfN—Nb (N, O)	9 1/2	1900	Stickstoff
HfN—TaN	9 1/2	1900	Stickstoff
HfN—TiC	6 1/2	2100	Stickstoff
HfN—ZrC	13	1700	Argon
HfN—HfC	13	1700	Stickstoff
	6	2200	Argon
HfN—VC	8 1/2	1650	Stickstoff
HfN—NbC	13	1700	Stickstoff
	6	2200	Argon
HfN—TaC	13	1700	Stickstoff
	6	2200	Argon
HfC—TiN	6 1/2	2100	Stickstoff
HfC—ZrN	6 1/2	2100	Stickstoff
HfC—VN	8 1/2	1650	Stickstoff
HfC—NbN bzw. HfC—Nb (N, O)	8	1800	Stickstoff
HfC—TaN	8	2000	Stickstoff

von 1% Kobalt her. Anschließend erfolgte die Homogenisierung durch Glühen in einem Wolframrohr-Kurzschlußofen unter reinem Stickstoff bzw. Argon; Glühdauer und -temperatur gehen aus Zahlentafel 1 hervor. Die Untersuchung der Proben geschah röntgenographisch durch Pulveraufnahmen mit Cu-K α -Strahlung.

Bei den Systemen: Karbid—Nitrid bereitet das Einhalten bestimmter Glühbedingungen erhebliche Schwierigkeiten, weil beispielsweise einerseits Karbid-reiche Proben mit 4 a-Metallen von Stickstoff bei hohen Temperaturen angegriffen werden, andererseits die Abspaltung von Stickstoff bei den angewendeten Temperaturen unter Edelgas beträchtlich sein kann. Bei Systemen mit TaN steht der B 1-Mischkristall bei Temperaturen oberhalb 1800° C mit der Phase Ta₂N, bei 1500° C mit TaN

im Gleichgewicht. Der Zersetzungsdruck (1 atm) von TaN liegt demnach zwischen 1600° C und 1800° C³.

Die Systeme: HfN—TiN, —ZrN, —VN, —NbN, —TaN

Das Ergebnis der Prüfung an vollkommen im Gleichgewicht befindlichen Proben entspricht nur teilweise der Erwartung. Die Paare: TiN—HfN und ZrN—HfN sind lückenlos mischbar (Abb. 1), wie das im

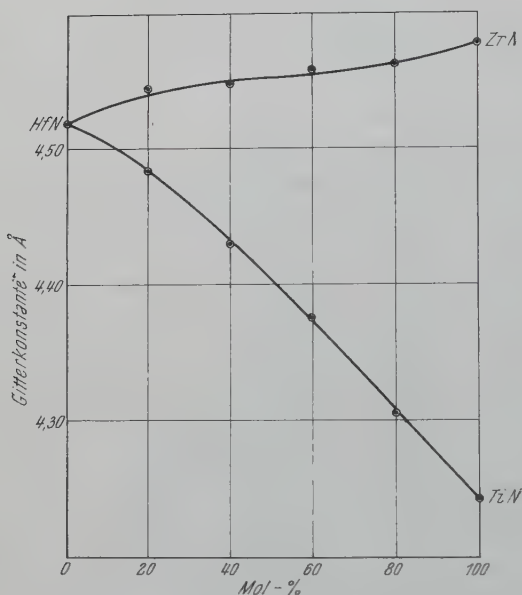


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen: HfN—TiN, —ZrN

zu beobachten, während im System ZrN—HfN nur auf der HfN-Seite eine merkliche Aufweitung eintritt. Zu bemerken ist hier noch die Tatsache, daß die Proben im System TiN—HfN ungleich leichter ins Gleichgewicht

³ Bei den angewendeten Temperaturen dürfte der Zersetzungsdruck bereits nahe an 1 atm. herankommen. Auf Grund der Gitterkonstanten der Reinnitride war aber die Aufnahme von Stickstoff weitgehend stöchiometrisch. Messungen über Dissoziationsdrucke in Karbonitriden des Niobs haben vor kurzem G. Brauer und R. Lesser [Z. Metallkde. **50**, 487 (1959)] mitgeteilt. Von Interesse ist dabei der Schluß, daß sich Kohlenstoff und Stickstoff in dem kubischen Karbonitrid Nb(C, N) weitgehend gleich verhalten müssen; die Isobare im Karbonitrid ist praktisch vom Verhältnis C/N unabhängig.

⁴ H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und C. Brukl, Mh. Chem. **90**, 86 (1959).

⁵ E. Rudy, H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kieffer und A. Neckel, Mh. Chem. **91**, 176 (1960).

zu bringen sind als jene im System TiC—HfC und auch kein Anzeichen einer Entmischungstendenz zu beobachten ist wie im analogen Karbidsystem.

HfN—VN : Nach der Volumbedingung ist keine Mischbarkeit zu erwarten. Es zeigt sich jedoch im System Nitrid-Nitrid im Vergleich zum analogen Karbid-Karbid-Paar eine verstärkte Neigung zur Mischung. Ein

vorläufiges Bild vom Verlauf der Gitterkonstanten gibt Abb. 2. Die Löslichkeit von VN in HfN ist — mit mehr als 40 Mol% — ausgeprägt. Die Mischbarkeit auf der VN-Seite ist ebenfalls erheblich größer als bei den entsprechenden Karbiden, besonders in Anbetracht der wesentlich niedrigeren

Gleichgewichtstemperatur bei den Nitriden. Gegenüber dem Karbid schrumpft die Mischungslücke bereits auf rd. 50 Mol%, was im Sinne der stärkeren Vermittlung bei Nitriden charakteristisch ist. Man darf annehmen, daß die noch stärkere Polarität der Nitride gemäß einem Elektronentransfer vom Metall zum Stickstoff zu

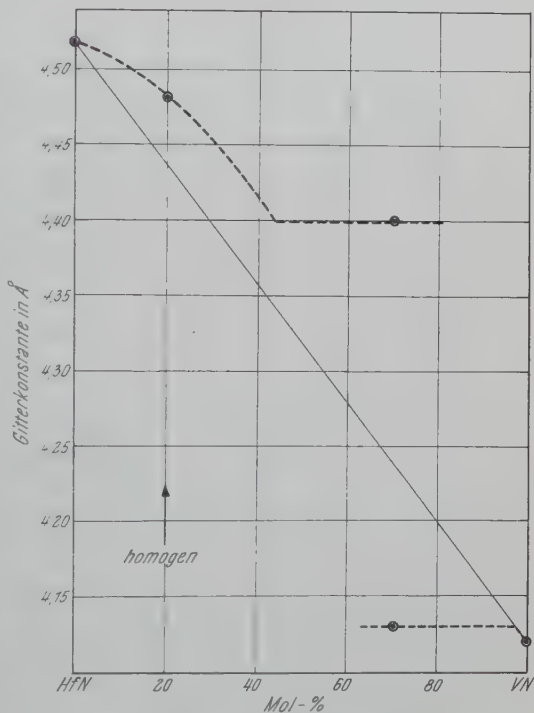


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstante im System HfN—VN

einer günstigeren Anpassung der Bausteingröße führt. Diese Auffassung deckt sich mit der früher entwickelten Vorstellung des Bindungsmechanismus in dieser Gruppe hochschmelzender Hartstoffe⁶. Die im HfN-reichen $(\text{Hf}, \text{V})\text{N}$ -Mischkristall offensichtlich bestehende Tendenz zur Dilatation (gegenüber idealer Mischung) ist ein naheliegender Befund.

Die Proben des Systems HfN—NbN ⁷ wurden $8\frac{1}{2}$ Stdn. bei 1700°C unter Stickstoff geglüht. Es konnte keine Änderung der Gitterparameter

⁶ H. Nowotny, Pulvermetallurgie, 1. Plansee-Seminar. Hrsgeg. von F. Benesovsky, Springer-Verlag, Wien 1953.

⁷ Nach G. Brauer und R. Lesser³ existiert die B 1-Struktur auch beim reinen Nitrid im Bereich von 46,9 bis fast 50 At.% N, jedoch ist diese NbN-Phase unterhalb 1230°C instabil.

der Ausgangskomponenten festgestellt werden. An den überraschenden Befund änderte auch eine Glühung bei 1900°C ($9\frac{1}{2}$ Stdn.) nichts. Die Karbide von Hafnium und Niob sind dagegen lückenlos mischbar. Eine ausführliche Prüfung ist hier erforderlich, zumal die Volumbedingung gut erfüllt ist. Allerdings könnte dem in NbN vorhandenem Sauerstoffgehalt ein erheblicher Einfluß zukommen⁸. Der Sauerstoff ist wesentlich elektronegativer und kann demnach die für die Volumregel maßgebenden Radien der Hf- und Nb-Bausteine stärker differenzieren.

Neue Ansätze führten zu dem gleichen Ergebnis.

Das System: $\text{HfN}-\text{Ta}_2\text{N}$ zeigt, wie Abb. 3 erkennen läßt, einen weiten Bereich der kubischen Mischphase (Hf, Ta)N, der sich bis 75 Mol-% TaN

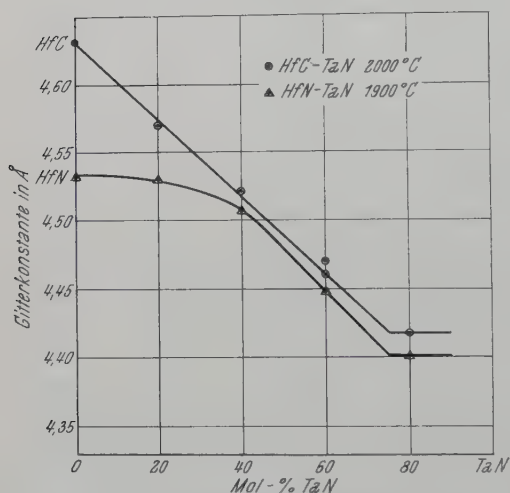


Abb. 3. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen HfN—Ta₂N und HfC—Ta₂N

ausdehnt. Die begrenzte Mischbarkeit erklärt sich aus dem Fehlen eines TaN mit B 1-Typ. Die Neigung zur Entmischung drückt sich in der Dilatation aus, wobei man für ein fiktives B 1-Gitter von TaN etwa den Parameter von $\text{NbN}_{0,9}\text{O}_{0,1}$ zugrundelegen kann⁸. Eine Änderung der Gitterparameter durch wechselnden Stickstoffgehalt ist dabei wenig wahrscheinlich, da eine Abnahme des Stickstoffgehaltes eher eine Erniedrigung des Gitterparameters nach sich ziehen würde. Die Struktur des ϵ -Ta₂N, dessen Zusammensetzung bei 50 At.% liegt, wurde von N. Schönberg⁹ sowie von G. Brauer und K. H. Zapp¹⁰ ermittelt. Ähnlich wie bei den reinen Niobnitriden — z. B. hat δ -NbN_{0,95} eine B 8-Struktur — sind hier neben den Metall-Metalloidbindungen auch Me-Me-Bindungen maßgebend.

Vergleichsweise kann das Karbid-System: TiC—WC herangezogen werden, bei dem ebenfalls eine ganz bedeutende Löslichkeit des nicht isotypen WC im kubischen TiC vorliegt. Auch spielt im Wolframkarbid die Bindung zwischen den Wolframatomen untereinander bereits eine Rolle.

⁸ Geringe Mengen an Sauerstoff, die von Niob sehr leicht aufgenommen werden, erhöhen die Stabilität der B 1-Struktur; vgl. N. Schönberg, Acta chem. Scand. **8**, 208 (1954).

⁹ N. Schönberg, Acta chem. Scand. **8**, 199 (1954).

¹⁰ G. Brauer und K. H. Zapp, Naturwiss. **40**, 604 (1953), Z. Metallkde. **50**, 492 (1959).

Karbonitride

Wegen der ausgeprägten Defektgitterbildung in Monokarbidern wurden im Zusammenhang mit dem Austausch: Kohlenstoff—Stickstoff die Ver-

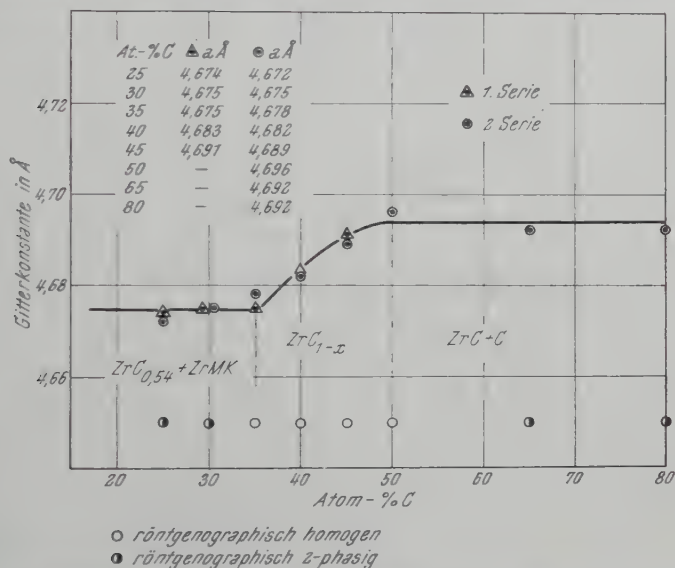


Abb. 4. Homogenitätsbereich des Zirkoniumkarbids bei 1400°C; Verlauf der Gitterkonstante

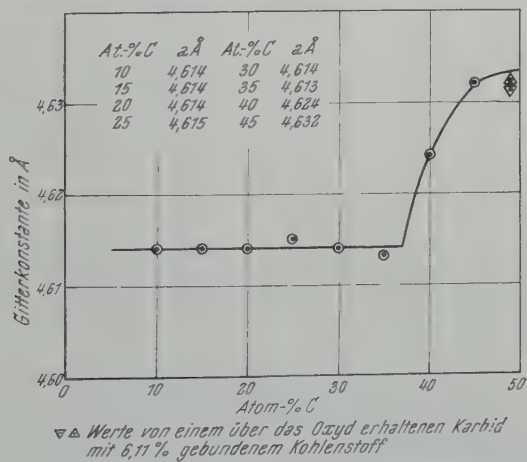


Abb. 5. Verlauf der Gitterkonstante von Hafniumkarbid in Abhängigkeit von der Kohlenstoffkonzentration (1550°C)

hältnisse in den Zweistoffen: Zr—C und Hf—C nochmals studiert. In beiden Fällen besteht für die Monokarbid-Phase analog wie bei TiC ein weites Homogenitätsgebiet (Abb. 4 und 5); es reicht für ZrC_{1-x} (1400°C)

von 35 bis rd. 50 At% C, für HfC_{1-x} (1550 °C) von 37 bis 49 At% C. Obwohl eine merkliche Temperaturabhängigkeit des homogenen Bereiches bestehen dürfte, ist eine Regelmäßigkeit in der Weise zu erkennen, daß der homogene Bereich, d. h. die Defektgitterbildung, von TiC nach HfC abnimmt. Die Monokarbid der 5 a-Gruppe verhalten sich diesbezüglich etwas verschieden. Allerdings fehlen auch hier einheitlich vergleichbare Temperaturangaben.

Das System: $\text{HfC}-\text{TaN}$. Dieses ist dem letztgenannten Nitrid-Nitrid-Paar in Abb. 3 gegenübergestellt. Die Mischphasenbildung ist bei

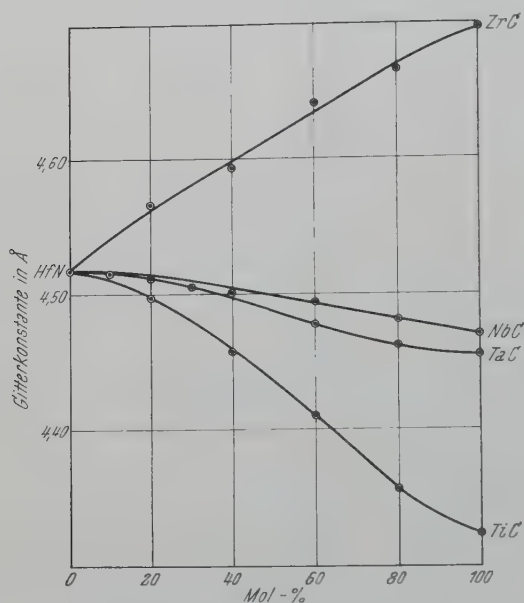


Abb. 6. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen $\text{HfC}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{HfN}$, $-\text{NbN}$

$\text{HfC}-\text{TaN}$ praktisch genau so groß wie jene von $\text{HfN}-\text{TaN}$; doch ist zu beachten, daß die Gleichgewichtstemperatur um 100° C höher liegt. Der Gitterparameter ändert sich hier fast linear. Man muß aber annehmen — dies auch im Hinblick auf die von G. Brauer und R. Lesser³ bei Karbonitriden des Niobs sehr eingehend studierten Verhältnisse — daß ein eventueller Defekt an Kohlenstoff und vor allem an Stickstoff eine Gitterdilatation kompensieren wird. Eine solche Überlegung gilt zweifellos auch für die nachstehenden Pseudozweistoffe.

Die Systeme: $\text{HfC}-\text{TiN}$, $-\text{ZrN}$, $-\text{HfN}$ und $-\text{NbN}$.

Wie aus Abb. 6 hervorgeht,

sind alle genannten Hartstoffe lückenlos mischbar. Die teilweise beobachteten Schwankungen im Verlauf der Gitterparameter sind sicher mit dem Metalloidddefekt in Beziehung zu bringen. Interessant ist, daß HfC und NbN bzw. Nb(N, O) ebenfalls glatt ineinander übergehen^{7,8}. Das völlig andersartige Verhalten gegenüber $\text{HfN}-\text{NbN}$ bzw. Nb(N, O) soll ausführlich in dem Pseudodreistoff: $\text{HfC}-\text{HfN}-\text{Nb(N, O)}$ untersucht werden. Es liegt die Annahme nahe, daß die Anwesenheit des Kohlenstoffs den stark elektronegativen Charakter des Sauerstoffs zurückdrängt.

Die Systeme: $\text{HfN}-\text{TiC}$, $-\text{ZrC}$, $-\text{NbC}$ und $-\text{TaC}$. Auch in dieser Reihe sind sämtliche Pseudozweistoffe durch den lückenlosen Übergang

gekennzeichnet (Abb. 7). Der nicht ganz einheitliche Verlauf der Gitterparameter dürfte wieder mit dem wechselnden Stickstoffgehalt zusammenhängen. Die gegenüber der Vegard-Linie nach unten abweichenden Werte deuten offensichtlich auf geringere Stickstoffgehalte als dem Ansatz entspricht. Bei einer Anzahl von Vorproben zeigte sich, daß der Kohlenstoff in der Lage ist, den Stickstoff in den Mischphasen mehr oder weniger zu verdrängen. Der wechselnde Gehalt an Stickstoff drückt sich auch in dem etwas verschiedenen Parameterwert der Mischphase ($\text{MeI}_{0,5}\text{MeII}_{0,5}$) ($\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) aus, je nachdem, ob von MeIC—MeIIN oder MeIN—MeIIC ausgegangen wird.

Für 50 At% Metalloid (Kohlenstoff + Stickstoff) hat man eher mit einer durchschnittlichen Dilatation zu rechnen. Es sei hier noch auf einen anderen Umstand aufmerksam gemacht. Die Gitterparameter nehmen bemerkenswerterweise vom Monokarbid über das Mononitrid zum Monoxyd ab, z. B. TiC—TiN—TiO . Neben der Lückenbildung auf Metalloidentitäten, welche zu einer Verschiebung in der Zusammensetzung und naturgemäß einer Abnahme des Gitterparameters führt, muß zusätzlich mit einer Fehlbesetzung der Metallpositionen gerechnet werden. Dies zeigt sich besonders deutlich bei NbO , bei dem sowohl ein Viertel der Metallplätze wie ein Viertel der Sauerstoffpositionen unbesetzt sind.

Diskussion der Ergebnisse

Die Hf-haltigen Nitrid- und Karbonitridsysteme unterscheiden sich bezüglich der B1-Struktur grundsätzlich nicht von jenen der analogen Zr-haltigen Pseudozweistoffe, soweit diese bekannt sind. Eine Ausnahme zeigt sich jedoch in der Mischungslücke HfN—NbN , während im Gegensatz dazu ZrN—NbN eine kontinuierliche Mischreihe ergeben. Sofern die Volumbedingung erfüllt ist, sind, vom oben genannten System:

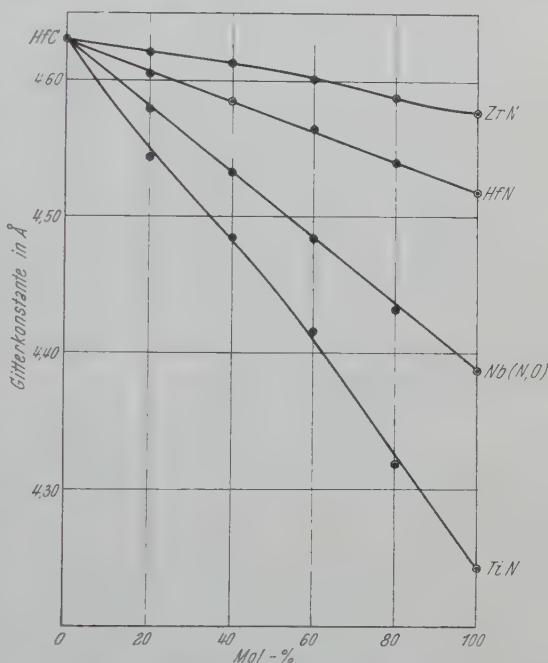


Abb. 7. Verlauf der Gitterkonstante in den Systemen HfN—TiC , —ZrC , —HfC , —NbC , —TaC

HfN—NbN abgesehen, alle Paare lückenlos mischbar. Da NbN in den Mischungen als B1-Typ auftritt, kann dieses anomale Verhalten nicht durch die bei tiefen Temperaturen einsetzende Instabilität allein bedingt sein, zumal TaN sogar ohne B1-Form in erheblichem Maße in HfN löslich ist. Auch die bedeutende Zunahme der Löslichkeit von VN in HfN — vergleichsweise zum Karbidsystem — weist auf die Besonderheit beim System: HfN—NbN.

Was das HfN—VN-System betrifft, so wird hier die Volumbedingung zwar nicht hinsichtlich der Radien des Metalls, wohl aber in der relativen Differenz der Gitterparameter etwas günstiger. Man darf annehmen, daß das stärker unedle und größere Metallatom, also Hafnium, mehr ionisiert wird als Vanadium, wodurch sich die Rumpfe besser angleichen. Eine systematische Fehlbesetzung mit einer eventuellen Ordnungstendenz oder Clusterbildung kann damit einhergehen. Bemerkenswert ist, daß im analogen System: ZrN—VN *Duwez* und *Odell* bei 2550° C eine viel größere Mischungslücke (> 94%) finden.

Die Gesamtheit der Karbonitridsysteme zeigt klar, daß sich Kohlenstoff- und Stickstoffbausteine in dieser Klasse recht wenig unterscheiden.

Über einige physikalische Eigenschaften dieser Mischphasen wird später berichtet.

Mischkristallbildung der Hydroxylapatite von Calcium und Strontium

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Hayek und H. Petter

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 30. Januar 1960)

Die Frage nach der Möglichkeit und den Grenzen des Einbaus von Strontium in das Gitter des Calcium-hydroxylapatites, welcher den wesentlichen Bestandteil der Mineralsubstanz der Knochen bildet, hat in letzter Zeit wegen der Verseuchung der Atmosphäre mit Radio-Strontium erheblich an Bedeutung gewonnen. Wegen der Analogie des Gitterbaus¹ und der Ähnlichkeit der Ionenradien ($\text{Ca} = 1,06$, $\text{Sr} = 1,26$ nach *Goldschmidt*) ist zwischen $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ und $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Mischkristallbildung zu erwarten.

Versuche in dieser Richtung haben *Lagergren* und *Carlström*² unternommen. Sie brachten Gemische der beiden Apatite im festen Zustand bei 1300° zur Umsetzung und erhielten röntgenographisch einheitliche

¹ R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 215 (1939).

² C. Lagergren und D. Carlström, Acta Chem. Scand. **11**, 545 (1957).

Phasen, deren Achsenlänge dem Ca/Sr-Verhältnis bei den Atomverhältnissen 9/1, 5/5 und 1/9 proportional war, während bei den anderen Zusammensetzungen eine Homogenität nicht erreicht werden konnte. Bei den Atomverhältnissen 7/3, 6/4 und 4/6 entstand überhaupt kein erkennbares Röntgendiagramm: bei 3/7 und 2/8 war die Proportionalität zwischen Achsenlänge und Atomverhältnis nicht gegeben.

Dieses Ergebnis entspricht nicht den Erwartungen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Umsetzung im festen Zustand auch bei 1300° nicht vollständig ist und auch verschieden stabile Produkte der bereit beginnenden Wasserabspaltung keine idealen Umsetzungsbedingungen schaffen.

Wir suchten daher das Problem zunächst durch hydrothermale Umsetzung mechanischer Gemische zu lösen, erhielten aber auf diesem Weg ebenfalls keine klaren Röntgendiagramme. Anscheinend sind die Löslichkeiten der beiden Apatite in NaOH zu verschieden. Guten Erfolg hatten wir hingegen bei Verwendung der vor einiger Zeit von uns entwickelten Methode³ der gegenseitigen Fällung stark ammoniakalischer Lösungen von Ammonphosphat und Calciumnitrat, hier mit Strontiumsalz in wechselndem Mengenverhältnis gemischt.

Nach Durchführung des experimentellen Teils unserer Arbeit erschien eine Publikation von R. L. Collin⁴, welche nach einem aus unserer Methode entwickelten Verfahren, nämlich Ersatz von NH₃ durch Äthylen-diamin, dasselbe Problem erfolgreich behandelte. Es ergab sich eine kontinuierliche Reihe von festen Lösungen der beiden Hydroxylapatite und die berechneten Gitterkonstanten liegen gut auf einer Geraden zwischen den Werten der reinen Substanzen.

Unsere Versuche unterschieden sich von denen Collins, abgesehen von der Base, dadurch, daß stets äquivalente Mengen von Ca²⁺ und Sr²⁺ einerseits und PO₄³⁻ andererseits im Apatitverhältnis eingesetzt wurden, und nicht ein Kationüberschuß. Um die Fällungen völlig homogen zu erhalten, d. h. Hydroxylapatit frei von HPO₄²⁻-Ion bzw. „Oktophosphat“⁵, war es hier notwendig, das Fällungsgemisch etwa 1/2 Stde. zum Sieden zu erhitzen. Es wurde gegenüber der ursprünglichen Vorschrift³ auch in wesentlich stärkerer Verdünnung gearbeitet, nämlich so, daß ca. 7 g Apatit aus 1 l Lösung erhalten wurden.

Von den Präparaten wurden nach 3stdg. Glühen bei 900° Debye-Diagramme hergestellt (Cu-K α -Strahlung, Kamera r = 57,3 mm), welche gut vermeßbar waren und eine kontinuierliche Änderung der analogen θ -Werte ergaben. Die charakteristischen Reflexe sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

³ E. Hayek und W. Stadlmann, Angew. Chem. **67**, 327 (1955).

⁴ R. L. Collin, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5275 (1959).

⁵ E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel und B. Krismer, Mh. Chem. **91**, 249 (1960).

Werte von 2θ aus *Debyeogrammen* von Ca-Sr-Hydroxylapatiten

<i>hkl</i>	112	222	123	332
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{10}$	32,2	46,9	49,8	64,2
7 Ca:3 Sr	31,7	46,2	48,8	62,9
5 Ca:5 Sr	31,5	45,8	48,4	62,2
3 Ca:7 Sr	31,2	45,3	47,9	61,4
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	31,0	44,9	47,3	60,6

Die Ergebnisse von *Collin*⁴, wonach eine durchgehende Reihe homogener fester Lösungen von Ca- und Sr-Hydroxylapatit sich bilden kann, sind damit bestätigt. Eine weitere Durcharbeitung erübrigt sich im Hinblick auf die ausführliche Publikation der mit reicheren apparativen Hilfsmitteln ausgeführten Arbeit *Collins*.

Eine neue Methode zur Darstellung von Thiozuckern

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Prey und F. Grundschober

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 11. März 1960)

Durch direkte Einwirkung von H_2S in Dimethylformamid auf *Pictetsches* Anhydrid kann aus Glucose in fast quantitativer Ausbeute 1-Thio-D-glucopyranose erhalten werden.

Durch Spaltung der Senföglucoside konnten *Schneider* und *Wrede*¹ erstmals 1-Thio- β -D-glucopyranose erhalten.

Es hat später nicht an Versuchen gefehlt, die Thioglucose zu gewinnen, so von *Schneider*^{2a} durch Einwirkung von H_2S auf Glucose in Pyridin, wobei undefinierte Produkte entstanden. Spätere Untersuchungen von *Schneider* und *Stiehler*^{2b} sowie *Schneider* und *Beuther*^{2c} ergaben, daß dabei ein Gemisch des Monothiozuckers und Trithiodisaccharides entsteht. Durch Einwirkung einer alkoholischen Kaliumdisulfidlösung auf Acetobromglucose erhielt *Wrede*^{2d} das 2,3,4,6,2',3',4',6'-Octa-O-acetyl- β , β' -D-digluco-pyranosyldisulfid in geringer Ausbeute. Aus diesem konnte nach Reduktion mit Zink und Essigsäure und Verseifung der Acetylgruppen 1-Thio- β -D-glucopyranose als Sirup gewonnen werden. Auch über die Xanthogenate konnten *Schneider*, *Gille* und *Eisfeld*^{2e} nach *Zemplén* durch Verseifung des Natriumsalz der 1-Thio- β -D-glucopyranose in schlechter Ausbeute erhalten.

Ein anderer Weg zur Einführung der Sulfhydrylgruppe geht über die hydrolytische Spaltung von acetylierten Isothioharnstoffglucosiden. *Schneider*, *Clibbens*, *Hüllweck* und *Steibelt*^{2f} erhielten beim Zerfall von Phenylthioure-

¹ W. Schneider und F. Wrede, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2225 (1914).

² a) W. Schneider, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1638 (1916); b) W. Schneider und O. Stiehler, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 2131 (1919); c) W. Schneider und A. Beuther, ebda. 2135; d) F. Wrede, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1756 (1919); Z. physiol. Chem. **119**, 46 (1922); e) W. Schneider, E. Gille und K. Eisfeld, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1244 (1928); f) W. Schneider, D. Clibbens, G. Hüllweck und W. Steibelt, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1260 (1914);

thanglucosid Spuren von Thioglucose. Später stellten *Schneider* und *Eisfeld*^{2g} aus Acetobromglucose mit Thioharnstoff über das Tetra-O-acetyl- β -D-glucopyranosyl-isothiuroniumbromid 1-Thioglucose her. Einen weiteren Fortschritt in dieser Richtung brachten dann die Arbeiten von *Černý*, *Vrkoč* und *Staněk*³.

Ein Patent der *Schering-Kahlbaum A. G.*⁴ betrifft die Darstellung von 1-Thioglucose aus Acetobromglucose und Thioessigsäure über verschiedene Zwischenprodukte in guter Ausbeute.

Andere Thiozucker, z. B. 3-Thioglucose, gewannen *Freudenberg* und *Wolf*⁵ über die entsprechenden Xanthogenate. *Raymond*⁶ erhielt 1,2-Isopropyliden-6-thio-D-glucofuranose durch Umsetzen von 1,2-Isopropyliden-6-tosyl-D-glucofuranose mit Alkali und H_2S in wässriger Lösung, aber in geringer Ausbeute. Dieselbe Verbindung wurde von *Ohle* und *Mertens*⁷ durch Umsetzen von 1,2-Isopropyliden-5,6-anhydro-D-glucofuranose in wässriger Lösung mit H_2S bei Gegenwart von Baryt (Suspension) in sehr guter Ausbeute gewonnen.

Wir dachten bei unseren Arbeiten daran, den Schwefel in Glucose direkt durch Umsetzen mit H_2S einzuführen. Wir wollten dabei in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel arbeiten, das einerseits eine gute Löslichkeit für Zucker und andererseits für H_2S zeigt. Ein solches Lösungsmittel ist z. B. Dimethylformamid (DMF).

Nach anfänglichen Versuchen. Glucose direkt mit H_2S in DMF mit oder ohne Druck umzusetzen, mußten wir feststellen, daß dabei keine Reaktion eintrat. Wir versuchten daher die sehr reaktionsfähigen 1,2-Zuckeranhydride. In der Literatur sind zwei solche Anhydride bekannt, einerseits das wohl definierte und in seiner Struktur eindeutig bewiesene *Briglsche* Anhydrid (VIII) und das sogenannte *Pictetsche* Anhydrid (II), dessen Konstitution und Struktur teilweise umstritten ist.

Während das *Briglsche* Anhydrid (VIII) nur über 4 kostspielige Zwischenstufen in 6,5% Ausbeute aus Glucose erhältlich ist, kann das *Pictetsche* Anhydrid (II) fast quantitativ aus Glucose hergestellt werden. Es schien uns daher besonders interessant, (II) als Ausgangssubstanz für unsere Versuche zu verwenden.

Um aber für unsere Reaktionsprodukte einen Strukturbeweis zu haben, führten wir parallel auch Versuche mit (VIII) durch, um so zu einem gemeinsamen Zwischenprodukt (V bzw. V') zu kommen, wodurch die Konfiguration auch für die Abkömmlinge aus (II) bewiesen ist (siehe Übersichtstabelle).

² g) *W. Schneider* und *K. Eisfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1260 (1928).

³ *M. Černý*, *J. Vrkoč* und *J. Staněk*, Chem. Listy **52**, 311 (1958); Coll. Czech. Chem. Commun. **24**, 64 (1959).

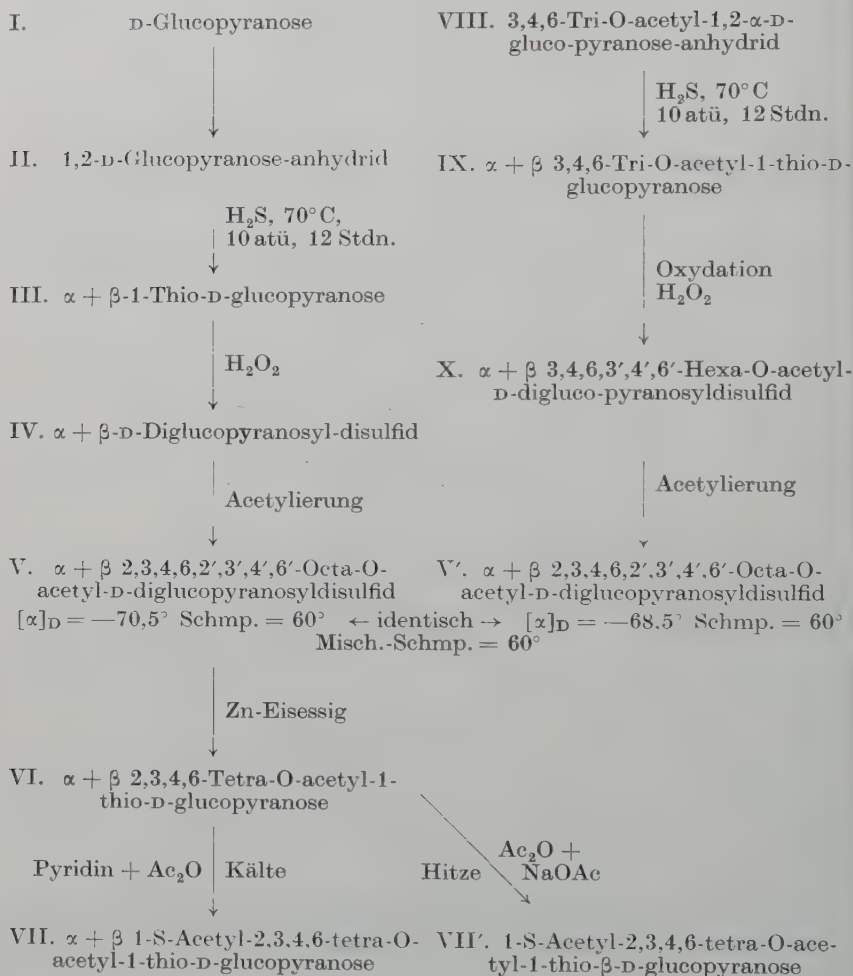
⁴ *Schering-Kahlbaum AG.*, E. P. 373 755, D. Pr. 10. 5. 1930, Chem. Zbl. **1932** II, 2993.

⁵ *K. Freudenberg* und *H. A. Wolf*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 232 (1927).

⁶ *A. L. Raymond*, J. biol. Chem. **107**, 85 (1934).

⁷ *H. Ohle* und *W. Mertens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2176 (1935).

Übersichtstabelle



Wir setzten die Anhydride (II) und (VIII) mit H_2S in DMF bei 70° und 10 atü um und erhielten in fast quantitativer Ausbeute ein Gemisch der entsprechenden geschwefelten Produkte, u. zw. die α - und β -Formen von (III) und (IX). Da Thioglucose noch nie in kristallisierter Form erhalten wurde, mußten wir zum Konstitutionsbeweis den in der Übersichtstabelle angezeigten Weg über die Oxydation zum Disulfid (IV), Acetylierung zum Octaacetyldisulfid (V), Reduktion zur Tetraacetylthioglucose (VI) und Acetylierung zur β -Pentaacetylthioglucose (VII) beschreiten.

Das so von uns gewonnene Produkt (VII') zeigt in seiner chemischen und physikalischen Kennzeichnung volle Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Präparaten.

Das Auftreten von 13% α -1-Thioglucose, das aus der polarimetrischen Analyse (siehe experimentellen Teil) hervorgeht, kann nur durch Mutarotation aus der β -Form während der Reaktionszeit (12 Stdn.) erklärt werden. Normalerweise gehen Umsetzungen an Zuckeranhydriden vom Äthylenoxydtyp am asymmetrischen C-Atom unter *Waldenscher* Umkehr vor sich. Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, die Reaktionszeit so zu wählen, daß eine Mutarotation möglichst nicht eintreten kann.

Experimenteller Teil

1,2- α -D-Glucopyranoseanhydrid (Pictetsches Anhydrid)⁸ (II): 10 g α -D-Glucose werden 2 Stdn. bei 145–150° und (12 mm Hg erhitzt, wobei Wasser abgespalten wird. Die zurückbleibende Masse wurde pulverisiert und konnte nicht umkristallisiert werden. Ausb. fast quantitativ.

$\alpha + \beta$ *1-Thio-D-glucopyranose (III)*: 20 g (II) werden in 130 ml Dimethylformamid (DFM) gelöst und unter Kühlung (Aceton-Kohlensäureschnee) ca. 6,5 g H₂S eingeleitet (unter Kondensation). Das Gemisch wird in einem Glaseinsatz im Autoklaven 12 Stdn. bei 70° behandelt, wobei eine Drucksteigerung von 10 atü beobachtet werden kann. Nachher wird der Überdruck abgelassen, das Reaktionsgemisch im Vak. unter N₂ vom überschüssigen H₂S befreit und das DMF bei 60° und 12 mm Hg abdestilliert. Der zurückbleibende gelbe Sirup wird in ca. 200 ccm Wasser gelöst und von ein wenig elementarem S durch Ausschütteln mit CS₂ befreit. Die 1-Thio-D-glucopyranose wurde nicht isoliert, da sie aus der wäßrigen Lösung nur als Sirup gewonnen werden kann.

$\alpha + \beta$ *D-Digluco-pyranosyldisulfid (IV)*: 200 ccm der oben erhaltenen Lösung von (III) werden mit der berechneten Menge 3proz. H₂O₂ versetzt, 10 Min. erwärmt und dann im Vak. zur Trockene eingedampft. Ausb. 20,5 g 94% d. Th., auf II bezogen).

$\alpha + \beta$ *2,3,4,6,2',3',4',6'-Octa-O-acetyl-D-digluco-pyranosyldisulfid (V)*: 20 g (IV) werden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat nach *Fischer*⁹ acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 26,4 g (69% d. Th.), $[\alpha]_D$ —70,5; Schmp. unscharf bei 60°.

$\alpha + \beta$ *2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-thio-D-glucopyranose (VI)*: 10 g (V) werden mit 60 ml Eisessig und 5 g Zinkstaub 1 Stde. bei 50° gerührt, filtriert und mit Wasser versetzt, worauf ein weißes Pulver ausfällt. Ausb. 4,6 g (46% d. Th.) $[\alpha]_D + 19,9^\circ$, Schmp. 71°.

$\alpha + \beta$ *1-S-Acetyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-thio-D-glucopyranose (VII)*: 2 g (VI) werden in 15 ccm Pyridin mit 10 ccm Ac₂O in der Kälte (Kühlschrank) über Nacht acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 1,5 g (67% d. Th.) $[\alpha]_D + 26,4^\circ$, Schmp. 80° unscharf.

⁸ A. Pictet und P. Castan, *Helv. chim. Acta* **3**, 645 (1920).

⁹ E. Fischer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **49**, 584 (1916).

Da die Drehung der α -Form bei $[\alpha]_D + 132,4^\circ$, der β -Form $[\alpha]_D + 10,7^\circ$ liegt, kann der Anteil der α -Form mit 13% und damit der der β -Form mit 87% errechnet werden.

1-S-Acetyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-1-thio- β -D-glucopyranose (VII'): 2 g (VI) werden nach Fischer⁹ mit 10 ccm Ac₂O und 2 g Na-Acetat in der Hitze (Wasserbad) acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 1,6 g (71% d. Th.). Schmp. 115° (Lit.¹⁰: $116-117^\circ$); $[\alpha]_D = +12,2^\circ$ (Lit.¹⁰: $+10,7^\circ$).

C₁₆H₂₂SO₁₀. Ber. C 47,40, H 5,47, S 7,89.

Gef. C 47,52, H 5,45, S 7,80.

3,4,6-Tri-O-acetyl-1,2- α -D-glucopyranoseanhydrid (VIII) (Brigl¹¹): Aus β -Pentacetylglucose (60% Ausb.) über 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-trichloracetyl-1-chlor- β -D-glucopyranose^{12, 13} (30% Ausb.) und 3,4,6-Tri-O-acetyl-1-chlor- β -D-glucopyranose¹¹ (60% Ausb.) mit einer Gesamtausbeute von 6,5% d. Th., auf Glucose bezogen.

$\alpha + \beta$ *3,4,6-Tri-O-acetyl-1-thio-D-glucopyranose (IX)*: 5 g (VIII) werden in 40 ccm DMF aufgenommen, in einem Bombenrohr unter Kühlung (Kohlensäureschnee in Aceton) mit H₂S versetzt (ca. 2 g), 12 Std. auf 70° gehalten und wie bei (III) aufgearbeitet. Man erhält ca. 5 g eines nicht kristallisierenden Sirups.

$\alpha + \beta$ *3,4,6,3',4',6'-Hexa-O-acetyl-D-digluco-pyranosyldisulfid (X)*: 5 g (IX) werden in Methanol gelöst, wie bei (IV) mit 3proz. H₂O₂ 10 Min. erwärmt und dann im Vak. zur Trockene eingedampft. Ausb. 4,5 g (90% d. Th.).

$\alpha + \beta$ *2,3,4,6,2',3',4',6'-Octa-O-acetyl-D-digluco-pyranosyldisulfid (V')*: 4,5 g (X) werden in 20 ccm Ac₂O und ca. 3 g Na-Acetat nach Fischer⁹ acetyliert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 3,0 g (60% d. Th.) $[\alpha]_D - 68,5^\circ$, Schmp. 60° unscharf.

Alle $[\alpha]_D$ -Werte wurden in CHCl₃ bei 20°C gemessen.

¹⁰ W. A. Bonner, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2659—66 (1951).

¹¹ P. Brigl, Z. physiolog. Chem. **122**, 245 (1922).

¹² W. J. Hickenbottom, J. Chem. Soc. [London] **1929**, 1681.

¹³ F. G. Espinosa, Acta Salmanticensia Ser. cienc. (NS) **2**, Nr. 8, 53 (1958); C. A. **53**, 16973 (1959).

Hayek, E. und H. Petter. Mischkristallbildung der Hydroxylapatite von Calcium und Strontium (Kurze Mitteilung)	356
Nowotny, H., F. Benesovsky und E. Rudy. Hochschmelzende Systeme mit Hafniumcarbid und -nitrid	348
Nowotny, H., F. Benesovsky und O. Schob. Ein Beitrag zum System: Hafnium-Germanium	270
Nowotny, H. und C. Brukl. Ein Beitrag zum Dreistoff: Molybdän-Aluminium-Silizium	313
Rossmannith, K. und Z. G. Hanna. Spektralanalytische Untersuchungen an Wolframerzen, 2. Mitt.	238

Organische Chemie und Biochemie

Dallacker, F. Zur Darstellung von 1,2,4,5-Tetrazinen des Pyridins und des Methylendioxy-benzols	294
Kallina, Dorothea und F. Kuffner. Trennung isomerer Alkohole mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie, 2. Mitt.: Trennung gesättigter C ₈ -Alkohole	289
Kratzl, K., F. E. Hoyos und H. Silbernagel. Zur Kenntnis der Oxydation aromatischer und aliphatischer Ketoverbindungen mit Nitrobenzol in alkalischem Medium	219
Michalský, J. und M. Smrž. Über die roten Anile, 3. Mitt.: Darstellung von α -(p-Dimethylaminophenylimino)- β -keto- δ -[2,3,4,4'-tetramethoxy-5-brom-diphenyl-(6)]-valeriansäurenitril	307
Prey, V. und F. Grundschober. Eine neue Methode zur Darstellung von Thiozuckern (Kurze Mitteilung)	358
Prey, V., B. Kerres und H. Berbalk. Die Umlagerung von 1-Thiophthalid	319
Riemschneider, R., O. Goehring und M. Krüger. Vanadinorganische Verbindungen, 2. Mitt.	305
Schlögl, K. und H. Pelousek. Poly-DL-C-propargylglycin. 2. Mitt. über Acetylen-Aminosäuren, 5. Mitt. über synthetische Polypeptide	227
Schmidt, G. und J. Swoboda. Zur Bestimmung von freien o- und p-Stellungen in Phenolen: Methyl- und Phenylsulfonylphenole	276
Schurz, J., W. Skoda und H. Bayzer. Untersuchungen an hochpolymeren Acrylderivaten, 8. Mitt.: Pyrolyse von Vinyon N	263
Zbiral, E. Über die Einwirkung von Brom auf Benzochinolacetate	280
Zbiral, E., F. Wessely und E. Lahrmann. Über die thermische Umlagerung von Chinolacetaten	331

20 Jun 1960

FILED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Handbuch der mikrochemischen Methoden

Herausgegeben von

F. Hecht, Wien, und **M. K. Zacherl**, Wien

Vor kurzem erschienen:

Band I, Teil 2: Waagen und Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse: Waagen und Wägung. Von **A. A. Benedetti-Pichler**, New York. — **Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse.** Von **Friedrich Hecht**, Wien. Mit 191 Textabbildungen. IV, 307 Seiten. Gr.-8°. 1959. Ganzleinen S 480.—, DM 80.—, sfr. 81.90, \$ 19.05

Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches Subskriptionspreis
Ganzleinen S 384.—, DM 64.—, sfr. 65.50, \$ 15.25

Waagen und Wägung

Die Einleitung gibt eine systematische Behandlung der Fehlerquellen, die bei Wägungen ganz allgemein beachtet werden müssen und die im Beobachter, in der Umgebung und in den verwendeten Taren und Gewichten ihren Ursprung haben. Das Kapitel Präzisionshebelwaagen wendet sich an die Benutzer gleicharmiger Hebelwaagen für hohe Belastung ebenso wie an die Benutzer von Analysenwaagen, Probierwaagen und mikrochemischen Waagen. Der Abschnitt über die meist aus Quarzglas hergestellten, hochempfindlichen Mikrowaagen (10^{-9} bis 10^{-10}) ist in drei Teile gegliedert, die das Arbeiten mit Quarzglas und den Bau von Waagen, Funktion und Konstruktionsprinzipien der verschiedenen Waageteile und die Wägungsprinzipien und entsprechenden Arten von Mikrowaagen kritisch behandeln.

Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse

Der Beitrag von **F. Hecht** beschreibt die Geräte, die zur Ausführung mikrogravimetrischer Methoden gehören und in den letzten Jahrzehnten an verschiedenen Stellen angegeben worden sind, sowie ihre Anwendung für die Grundoperationen der mikrogravimetrischen Arbeitstechnik. Nicht mit eingeschlossen sind die Geräte für die Mikroelektrolyse, da diese Verfahren an anderer Stelle des Handbuches behandelt werden sollen. Die einzelnen mikrogravimetrischen Bestimmungsverfahren für die verschiedenen Elemente und Ionen sind einem gesonderten Band vorbehalten.

Bisher sind erschienen:

Band I, Teil 1: Organisch-präparative und mikroskopische Methoden: Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie. Von **H. Lieb**, Graz, und **W. Schöniger**, Graz. — **Mikroskopische Methoden.** Von **L. Kofler** † und **Adelheid Kofler**, Innsbruck. Mit 275 Textabbildungen. VI, 236 Seiten. Gr.-8°. 1954.

Ganzleinen S 285.—, DM 47.50, sfr. 48.60, \$ 11.30

Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches Subskriptionspreis
Ganzleinen S 228.—, DM 38.—, sfr. 38.90, \$ 9.05

Band II: Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie: Radiochemische Methoden der Mikrochemie. Von **E. Broda**, Wien, und **T. Schönfeld**, Wien. — **Messung radioaktiver Strahlen in der Mikrochemie.** Von **Traude Bernert**, Wien, **Berta Karlik**, Wien, und **K. Lintner**, Wien. — **Photographische Methoden in der Radiochemie.** Von **Hanne Lauda**, Wien. Mit 79 Textabbildungen. V, 423 Seiten. Gr.-8°. 1955.

Ganzleinen S 486.—, DM 81.—, sfr. 83.—, \$ 19.30

Bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches Subskriptionspreis
Ganzleinen S 388.—, DM 64.80, sfr. 66.40, \$ 15.45

Jeder selbständig erscheinende Bandteil bzw. Band ist einzeln käuflich.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria